

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42813

(P2002-42813A)

(43) 公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマクト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 4 G 0 4 8 |
| C 0 1 G 53/00 | | C 0 1 G 53/00 | A 5 H 0 2 9 |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-227858(P2000-227858)

(22) 出願日 平成12年7月27日(2000.7.27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小槻 勉

奈良県北葛城郡当麻町長尾221-12

(72) 発明者 芳澤 浩司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 永山 雅敏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

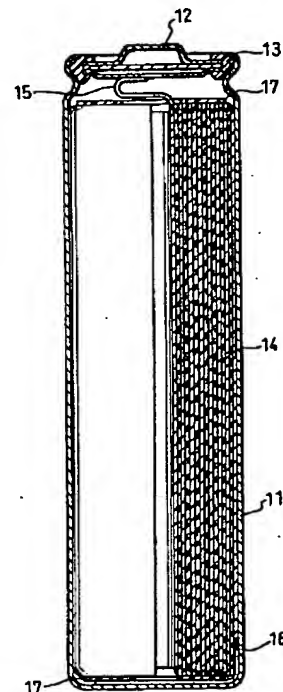
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低コストで、高容量の非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出する事が可能な物質または金属リチウムを主な負極活物質とする負極、セパレータ、正極、および電解質から形成された非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質がニッケルとマンガン元素を含む酸化物であって、ニッケルとマンガン元素が実質的にはほぼ同比率含まれることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 實質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である非水電解質電池用正極活物質。

【請求項2】 前記結晶粒子の結晶構造において、六方晶系として帰属したc軸の長さが14.25オングストローム以上である請求項1記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項3】 前記酸化物がリチウム元素を含有する請求項1または2記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項4】 前記結晶粒子が球形である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項5】 0.1～2μmの粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、2～20μmの粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項6】 前記結晶粒子は、酸化によって単位格子の体積が減少する請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項7】 ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が10原子%以内である請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項8】 前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $0.97 \leq \text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn}) \leq 1.03$ を満たす請求項3～7のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項9】 ニッケル塩およびマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガンを含共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物を得る工程、前記ニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記反応槽の温度が30～50℃である請求項9記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記ニッケル塩およびマンガン塩が硫酸塩である請求項9または10記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物である請求項9～11のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項13】 前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび／または水酸化リチウムである請求項9～12のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項14】 前記焼成の温度が550℃以上である請求項9～13のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項15】 前記焼成の温度が950℃以上であり、焼成後の混合物を続けて700～780℃で焼成する請求項9～13のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項16】 0.3μm以下の粒径を有するLiOH・H₂O、Ni(OH)₂およびMnOOHを乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項17】 前記の焼成温度が550℃以上である請求項16記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項18】 少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、請求項1～8のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池用正極活物質に関する。さらに本発明は、特定の正極活物質を含む正極を有する高容量で安価な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コードレスおよびポータブルなAV機器およびパソコンなどの普及にともない、それらの駆動用電源である電池についても、小型、軽量および高エネルギー密度の電池への要望が強まっている。特に、リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する電池であることから、次世代の主力電池として期待され、その潜在的市場規模も大きい。現在市販されているリチウム二次電池の大半においては、正極活物質として4Vの高電圧を有するLiCoO₂が用いられているが、Coが高価であることからLiCoO₂の値段が高い。このことから、LiCoO₂に代わる様々な正極活物質が研究されている。なかでも、リチウム含有遷移金属酸化物が精力的に研究され、LiNi_aCo_bO₂ (a+b=1)が有望であり、また、スピネル構造を有するLiMn₂O₄が商品化がされているようである。

【0003】また、高価なコバルトの代替材料として、ニッケルおよびマンガンについての研究が盛んに行われている。例えば、層構造を有するLiNiO₂は大きな放電容量が期待されるが、充放電にともなって結晶構造が変化することから劣化の程度が大きい。そこで、充放電時の結晶構造を安定化し、劣化を抑制することのできる元素をLiNiO₂に添加することが提案されている。このような添加元素としては、具体的には、コバルト、マンガン、チタンおよびアルミニウムなどの元素が

あげられている。さらに、NiおよびMnの複合酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質として使用する従来技術について説明する。例えば米国特許第5393622号においては、Niの水酸化物、Mnの水酸化物およびLiの水酸化物を一度に乾式混合して焼成し、さらに室温まで冷却した後、再び加熱焼成して式： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ ）で示される組成を有する活物質を製造する方法が提案されている。

【0004】また、米国特許第5370948号においては、水溶液にLi塩、Ni塩およびMn塩を一度に混合し、乾燥および焼成を経て式： $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （式中、 $0.005 \leq x \leq 0.45$ ）で示される活物質を得る方法が提案されている。また、米国特許第5264201号においては、ニッケルおよびマンガンの水酸化物または酸化物と過剰の水酸化リチウムとを混合して焼成する乾式合成方法や、水酸化リチウムの飽和水溶液中でニッケルおよびマンガンの酸化物などをスラリーにした後、減圧乾燥および焼成して式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （式中、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $y \leq 0.2$ ）で示される活物質を得る合成方法が提案されている。さらにまた、米国特許第5629110号においては、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ を用いる乾式混合合成法により、式： $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $y \leq 0.2$ ）で示される活物質を得ることが提案されている。また、特開平8-171910号公報においては、マンガんとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を加えてマンガんとニッケルを共沈させ、水酸化リチウムを加え、ついで焼成することによって式： $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （式中、 $0.7 \leq x \leq 0.95$ ）で示される活物質を得る方法が提案されている。

【0005】また、特開平9-129230号公報においては、式： $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （式中、MはCo、Mn、Cr、Fe、VおよびAlのいずれか一種以上、 $1 > x \geq 0.5$ ）で示される組成を有する好ましい粒子状活物質が開示されており、NiおよびMnを含む活物質として $x=0.15$ のものが示されている。また、特開平10-69910号公報においては、共沈合成法で合成された式： $\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$ （式中、MはCo、Al、Mg、Fe、MgまたはMn、 $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 $x = x_1 + x_2$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$ ）で示される活物質が提案されている。前記公報には、MがMnの場合は本来放電容量が小さく、 X_2 が0.5を超えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失うと記載されている。最もMn比率が大きい場合としては、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が例示されている。なお、米国特許第5985237号においては、層構造を有する LiMnO_2 の製造方法が示されているが、これは実質的に3V級の活物質である。

【0006】上述のような米国特許公報および日本特許出願公開公報に記載された先行技術は、全て LiNiO_2 のサイクル特性などの電気化学的特性を改善するために、 LiNiO_2 の特徴を残しつつ、 LiNiO_2 に微量の元素を添加するものである。したがって、添加後に得られる活物質に含まれるNiの量がMnの量を常に上回っており、 $\text{Ni}:\text{Mn}=0.8:0.2$ の比が多く提案されている。また、最もMn量が多い比としては、 $\text{Ni}:\text{Mn}=0.55:0.45$ が開示されている。しかし、これら従来技術においては、 LiNiO_2 が LiMnO_2 と分離してしまうため、単一相の結晶構造を有する複合酸化物を得るのは困難である。これは、共沈の際に Mn^{2+} が酸化されて Mn^{3+} になりやすく、 Mn^{3+} は Ni^{2+} と均質な複合酸化物を形成しにくいからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、現在市販されている4Vの高電圧を有する LiCoO_2 の代替材料として、同様の層構造を有しつつ高容量で低コストの正極活物質である LiNiO_2 および LiMnO_2 の研究開発がなされている。しかし、 LiNiO_2 は放電形状が平坦でなく、かつサイクル寿命も短い。さらに、耐熱性も低く、 LiCoO_2 の代替材料として使用するには大きな問題がある。このため、 LiNiO_2 に様々な元素を添加して改良することが試みられているが、未だ不十分である。また、 LiMnO_2 では3Vの電圧しか得られないことから、層構造を有せず、容量の低いスピネル構造をもつ LiMn_2O_4 が研究されはじめていた。したがって、本発明は、上述のような問題を解決し得る正極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、 LiCoO_2 と同等の4Vの電圧を有し、平坦な放電カーブを示し、さらに LiCoO_2 より高容量で低価格の正極活物質を得ることにある。さらに、本発明は、かかる正極活物質を用いた高容量で充放電効率の優れた非水電解質二次電池を提供することをも目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である（菱面体晶系に属する）非水電解質電池用正極活物質に関する。換言すれば、前記結晶粒子においては、ニッケル原子とマンガン原子が、互いに均質に分散している。前記結晶粒子の結晶構造が六方晶系であり、c軸の長さが14.25オングストローム以上であるのが有効である。前記正極活物質は、さらに前記酸化物がリチウム元素を含有するのが有効である。前記結晶粒子が球形であるのが有効である。また、前記正極活物質は、0.1~2 μm の粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、2~20 μm の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなるのが有効である。また、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造であり、酸化によって単位

格子の体積が減少するものであるのが有効である。また、ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が10原子%以内であるのが有効である。また、前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $1.03 \leq \text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn}) \leq 1.03$ を満たすのが有効である。

【0009】さらに、本発明は、ニッケル塩およびマンガンの塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガンを共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物を得る工程、前記ニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。この製造方法においては、前記反応槽の温度が30～50℃であるのが有効である。また、前記ニッケル塩およびマンガンの塩が硫酸塩であるのが有効である。また、前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物であるのが有効である。また、前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび／または水酸化リチウムであるのが有効である。また、前記焼成の温度が550℃以上であるのが有効である。また、前記焼成の温度が950℃以上であり、焼成後の前記混合物を続けて700～780℃で焼成するのが有効である。

【0010】さらにまた、本発明は、0.3μm以下の粒径を有する $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および MnOOH を乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。この場合、前記の焼成温度が550℃以上であるのが有効である。また、本発明は、少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、上記正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池に関する。本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良い非水電解質二次電池を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上述のような従来技術における問題点に鑑み、 LiNiO_2 が持つ特性や LiMnO_2 が持つ特性を新たな添加元素を入れることで改良する技術ではなく、ニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均質に分散させて固溶体を形成することで新たな機能を発現するニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質を見出した。すなわち、従来技術においては、添加元素として多くの元素が提案されているが、そのなかでどの元素が具体的に好ましいのかが、技術的に明確にはされていなかった。これに対し、本発

明者らは、様々な元素の組み合わせおよび添加割合について鋭意研究を重ねてきた結果、ニッケルとマンガンをほぼ同比率で組み合わせることにより新たな機能を発現し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0012】ニッケルとマンガンを原子レベルで固溶させるために共沈法が好ましい。共沈法で固溶させるとき、水溶液中でのニッケルおよびマンガンは2価のイオンである。このまま同じ価数で存在して同時に滴下されたアルカリと中和することによって共沈させるのが望ましい。しかし、マンガンの場合は非常に酸化されやすく、水溶液中に微量存在する溶存酸素でも十分に酸化されてMnが3価イオンになってしまう。このように、2価のイオンと3価のイオンが混在することで、原子レベルの固溶は不十分になってしまう。本発明においては、このようなことを抑制するため、水溶液中に不活性ガスである窒素やアルゴンなどをバブリングして溶存酸素を除去するか、または還元剤をあらかじめ水溶液中に添加するなどの方法をとることが好ましい。したがって、共沈法の従来技術との違いは不活性雰囲気中で共沈させることである。

【0013】本発明に係る正極活物質は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記酸化物がリチウム元素を含有するのが好ましい。前記酸化物は、結晶構造的には層構造を有し、菱面体晶系に属し、かつニッケル原子とマンガン原子が原子レベルで均一に分散している単一相である。ニッケルとマンガンを組み合わせて用いることが好ましい理由は以下のとおりである。すなわち、前記酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質に適用したとき、充放電によってLiが結晶内を出入りする。通常の活物質では、放電末期で活物質の電子電導度が低下し、放電カーブがなだらかになってしまう。これは、電子電導度が低下することによって引き起こされる分極であると考えられる。しかし、ニッケルとマンガンを組み合わせた場合は、各々の固有の電子状態が相互作用するため、放電末期に電子電導度が著しく低下することを抑えることが可能である。結果として、充放電カーブが好ましい平坦な形状になる。

【0014】一方、上記酸化物を作成するための製造方法にも工夫が必要である。通常複合酸化物を合成しようとする場合、それぞれの元素を含む水酸化物、オキシ水酸化物または酸化物などを混合して焼成する。本発明の代表的な組成である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を作成する場合、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および MnOOH を2:1:1（モル比）で十分に混合した後、反応が進行する適当な温度で焼成する。このような乾式混合合成法は、米国特許第5393622号、第5370948号および第5264201号に記載されているが、いずれにおいてもMnの含有量が低く、乾式合成法で充分

であるとの説明がなされている。ところが、本発明者らが上記米国特許に係る乾式混合合成法を用いた場合、ニッケルとマンガンが原子レベルで固溶することが難しく、単一相が極めて得られにくいことがわかった。しかし、本発明者らは、上記の3種類の混合粉末が非常に細かい粒子である場合、例えば $0.3\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることでX線回折パターンだけで見る限りでは単相のものが得られることを見出した。

【0015】さらに、このような乾式混合合成法より以下のような共沈法によれば、より理想的な酸化物が得られることがわかった。ニッケルの複合酸化物を作成するためには湿式共沈法を用いると良い結果が得られることが最近の研究で明らかになってきた。例えば、ニッケルとマンガン共沈法は特開平8-171910号公報に開示されている。共沈法は、水溶液中で中和反応を利用して2元素を同時に沈殿させて複合水酸化物を得る手法である。現在までは、ニッケルの一部を少量の他元素で置き替えるだけであったため、通常の共沈法で充分であった。しかし、本発明のように実質的に同じ量のニッケル元素とマンガン元素を原子レベルで固溶させるためには高度の技術を要し、従来の方法では無理であった。共沈法で得られた水酸化物とリチウムを反応させ、目的のリチウム含有複合酸化物を得る場合にも、その粒子形状によって電池に使用した場合の電気化学的特性に大きな差が生じ、従来の方法ではその差の制御が困難である。また、焼成温度も電気化学特性に大きな影響を及ぼすことから、適当な焼成温度を選ぶべきである。このような合成上の条件に関しては、実施例でより詳細に記述する。

【0016】本発明において、ニッケルとマンガンの組み合わせを選ぶことには大きな意味があり、従来のように LiNiO_2 を改良するために様々な元素を微量加えることとは異なる。ニッケルとマンガンの比率は1:1が理想的である。このような比率の化合物従来は実用化されていない。さらに、本発明における合成法は、共沈法を改良したものである。共沈法の条件やその後の焼成の条件により、得られる活物質の粒子形状が異なるとともに電気化学特性まで変化するため、目的に応じた条件を選択すればよい。

【0017】(1) 正極活物質

共沈法で正極活物質を製造する場合を説明する。ここで用いた実験設備の概略図を図1に示す。原料としては、硫酸ニッケル及び硫酸マンガンを使用した。各々1.2モル/リットルの NiSO_4 水溶液と MnSO_4 水溶液の混合溶液と、4.8モル/リットルの NaOH 水溶液と、4.8モル/リットルの NH_3 溶液とを、0.5ミリリットル/分の速度で反応槽1に同時に投入する。反応槽1の中には円筒状のチューブ2が設置されており、チューブの中には攪拌棒3が備えられている。このチューブの中で共沈の水酸化物が得られるが、同時にチューブの中に設置されている攪拌棒で下向きに(反応

槽の底向き)の力が加えられる。この力で得られた水酸化物の微結晶が互いに衝突して結晶成長し、結晶粒子を形成する。これらの粒子は、図1における矢印で示すようにチューブの外側を通過し、オーバーフローによって系外に取り出される。このとき得られる粒子は、衝突の力などによって実質的に球状である。

【0018】このとき、反応槽の温度は $30\sim 50^\circ\text{C}$ に保つ。また、水溶液中に酸素が溶存すると、マンガンが非常に酸化しやすく二価から三価になってしまう。したがって、 β 型の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ を得ようとする、この反応槽から溶存酸素を追いつめるために窒素またはアルゴンなどの不活性ガスをバブリングしたり、何らかの還元剤を添加するなどしてマンガンの酸化を抑制する必要がある。一方、 α 型の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2 \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が得られても問題がない場合や、逆にこれを製造したい場合は、液中の溶存酸素をうまく利用すればよい。

【0019】本発明者らの実験によれば、X線回折像の結果から、約 30°C の低温領域の方が結晶性のより高い水酸化物が得られることがわかった。このような反応槽は連続的にしかも高速で複合水酸化物を製造することができるため、工業的には非常に有用である。しかし、得られる粒子の粒度分布が広くなり、大小さまざまな粒径の粒子が混合されてしまうことになる。また、 $10\mu\text{m}$ を超えるような大きな球状の粒子は反応槽の底にたまってしまい、取り出しにくくなり、粒径をあまり大きくできないという欠点もある。ここで、図2に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の表面のSEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。また、図3に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の断面のSEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。これらの写真の倍率は、1000、3000、10000および30000倍である。図2の(a)および(b)ならびに図3の(a)および(b)から、粒子は実質的に球状であることがわかる。また、図2の(c)および(d)から、表面には均一にひだの様な形状の凹凸があり、さらに粒子が多孔体であることがわかる。また、図3に示した粒子の断面のSEM写真から、内部に至るまで表面と同様に均一なひだが観察され、粒子がほぼ均一サイズの孔をもつ多孔体であることがわかる。参考のため、得られた複合酸化物の化学分析(元素分析)結果の一例を表1に示す。

【0020】

【表1】

| 組 成 | |
|---------------------|-----------|
| Ni (%) | 31.7 |
| Ni (mol/g) | 0.00540 |
| Co (%) | 0.054 |
| Fe (%) | 0.053 |
| Cu (%) | ≤ 0.001 |
| Mn (%) | 28.5 |
| Mn (mol/g) | 0.00519 |
| Na (%) | 0.17 |
| Cl (%) | ≤ 0.05 |
| SO ₄ (%) | 0.073 |
| タ ッ プ 密 度 (g/cc) | 0.65 |
| パ ル ク 密 度 (g/cc) | 0.44 |
| 粒 径 (μ m) | 12.0 |
| Mn : Ni 比 | 0.98:1.02 |

【0021】より高密度で、大きな粒径をもつ球状の複合水酸化物を得るためには、以下のように製造方法を変更すればよい。変更した実験設備の構成を示す概略図を図4に示す。図4に示す設備では、ポンプ4を用いて供給口5から混合溶液を反応槽6に導入し、反応層6の下から上にフローさせ、共沈して沈降する微結晶に衝突させる。材料の捕集部7は設備の下部に設けてある。したがって、結晶がある程度発達して比重が増加した結晶粒子は、沈降して下部の捕集部7に到達するが、未発達の結晶粒子は下部からフローされる溶液の力に押し戻され、下部に落ちないシステムになっている。

【0022】このような方法によって、10～20 μmの大きな粒径でしかもタップ密度が2.2 g/cm³の高密度の複合水酸化物を得ることができる。ここで、この方法で得られた粒子の代表的なSEM写真を図5に示す。図5には、(a)、(b)および(c)に、それぞれ1000、2000および20000倍のSEM写真を示した。粒子の中には、前述した多孔質のものとは少し異なり、結晶子が高密度に充填され、大きな球状の粒子が形成されている。なお、結晶粒子は水酸化物のままでも良いが、保存中の経時変化が問題となる場合は低温で乾燥・焼成することで酸化物にすることもできる。以上のように、本発明によれば、共沈方法の条件をその目的にあわせて変更することで、多孔質な球状粒子も高密度の球状粒子も製造することができる。さらに、粒径も、小さな粒径から20 μm付近まで自在に制御可能である。X線で観測することのできる結晶性も、反応槽の温度を適宜変更することで、制御可能である。

【0023】つぎに、得られた水酸化物または酸化物を水酸化リチウムなどのリチウム源と混合し、焼成することによって、目的とするリチウム二次電池用の正極活物質であるLi_yNi_{1-x}Mn_xO₂を得る。このとき、リチウム源としては水酸化リチウムを用いればよい。炭酸リチウムを検討したところ、目的の単一相を得ることは可

能であるが、粒子形状の制御や結晶性などの面で水酸化リチウムの方が有利であった。球状のニッケルマンガン水酸化物の内部にまで、均一にリチウムを供給することが望ましい。水酸化リチウムを使用した場合は、まず比較的低温で水酸化リチウムが溶融し、ニッケルマンガン水酸化物粒子の内部までリチウムが供給され、ついで、温度が上昇するに伴って、粒子の外側から徐々に酸化反応がおこるため、理想的である。一方、炭酸リチウムを使用した場合は、一度脱炭酸反応が起こらなければならず、この反応は水酸化リチウムの場合と比較し高温でおこる。したがって、脱炭酸反応と酸化反応がほぼ同時に起こってしまう。このことが、粒子形状の制御や結晶性などの面で、水酸化リチウムの方が有利である理由と考えられる。

【0024】つぎに、好ましい焼成条件に関して説明する。ニッケルマンガン複合水酸化物と水酸化リチウムを乾式で充分に混合する。このとき、水酸化リチウムとニッケルマンガン水酸化物は、Li、NiおよびMnの原子比がLi/(Ni+Mn)=1を満たすように混合するのが理想的である。しかし、焼成の温度や粒子形状の制御のために、若干増やしたり減らしたりすることもできる。例えば、焼成温度が高温のときや、焼成後の一次粒子を大きくしたいときは、リチウムを多少多めに混合する。この場合、約3%程度の増減が好ましい。焼成の雰囲気は酸化雰囲気であればよい。ここでは、通常の大気雰囲気で検討した。

【0025】焼成の温度は重要である。図6に、各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像を示す。焼成時間は15時間と一定にした。図6の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)および(f)は、それぞれ550、650、750、850、1000および1050℃を超える焼成温度で検討を行った。この範囲でほぼ同様の構造をもった材料を製造できることがわかる。結晶性については、より高温で焼成したもののX線回折のピークがシャープになっており、結晶性が高いことがわかる。1000℃を超える高温でも、材料の熱分解などは生じない。また、このX線回折パターンより結晶構造を解析すると、菱面体晶系に属することがわかる。

【0026】また、これを六方晶系に変換し、ミラー指数付けを行った。すべてのピークはミラー指数を帰属でき、単一相が形成されていることがわかる。ただし、1000℃を超える温度で焼成する場合は、若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、1000℃で焼成した後、再度750℃ぐらいに温度を落とし、再焼成をかける方が好ましい。したがって、焼成温度は550℃以上であればよく、好ましくは850℃以上、さらに好ましくは950℃以上であり、さらに好ましくは1000℃以上である。さらに、950℃以上の場合、750℃付近にい

ったん温度を落として2度目の焼成をするのが好ましい。

【0027】焼成して得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状をSEMにより観察した。図7の(a)に代表的な粒子のSEM写真を示す。図より、粒子は球状をとどめている。この粒子は、 $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が集まって $10\mu\text{m}$ 程度の球状の二次粒子を構成しているものであることがわかる。また、一次粒子の表面は、図7の(b)に示すように、つるつるで密に充填されていることがわかる。また、焼成温度やその他の条件を制御することにより、図7の(c)ならびに図8の(d)および(e)に示すように、二次粒子の部分的な崩壊や一次粒子の粒子径の増減や形状変化を可能にできる。さらに図8の(e)のように、ほぼ一次粒子のみからなる材料も得ることができる。ここで、比較のために、共沈ではなく通常の乾式混合焼成法で製造した材料のデータを示す。ここでは、数 μm の粒径を有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 MnOOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粒子を所定の組成になるように混合し、同様に大気雰囲気中で15時間焼成した。焼成温度は 850 または 1000°C とした。得られた材料のX線回折ピークを図9の(a)および図10(a)に示す。図9の(b)および図10の(b)には、 850 または 1000°C の共沈法で得られた材料のピークを下側に示している。これらの図より、乾式混合法で得られたものについては、ピークがスプリットしていて単一相が形成されていないことがわかる。そして、単一相でないことで充放電容量およびサイクル寿命などの電気化学特性の低下が予想される。これは、ニッケルとマンガンが十分に原子レベルで混合されていないことに起因すると考えられるため、使用する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 MnOOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の粒径を細かくして検討を加えた。その結果、約 $0.3\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いると、X線により、ほぼ単一相が形成されることを確認することができた。

【0028】つぎに、得られた材料の電気化学特性について説明する。図6に示したように、 $550\sim 1050^\circ\text{C}$ の焼成温度で得られた材料の電気化学特性を、コイン型電池を作製することにより評価した。コイン型電池は以下の手順で作製した。各焼成温度で得られた正極活物質、導電材であるアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂(以下、「PVDF」という。)を $80:10:10$ の重量比で混合し、シート状成形物を得る。そしてこの成形物を円盤状に打ち抜き、真空中で 80°C の温度で約15時間乾燥させ、正極を得た。また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、EC(エチレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)の $1:3$ (体積比)の混合溶媒に、1モルの LiPF_6 を溶解して調製した。そして、これらを用いて常法によ

り、 2016 サイズ(径が 20 ミリ、厚み 1.6 ミリ)のコイン型電池を作製した。

【0029】作製したコイン型電池を用い、 10 時間率相当の定電流値で $3.0\sim 4.5\text{V}$ の間で充放電を繰り返した。いずれの場合も、初期 150mAh/g 以上の充放電容量を得ることができ、かつ、放電電圧も 4V 級であることがわかった。しかし、焼成温度によって多少の充放電カーブの形状やサイクル寿命において差があることが明らかとなった。その代表的なものの2つのパターンを図11に示した。図11の(a)は 750°C で焼成した場合で、(b)は 1000°C で焼成した場合の充放電特性を示す。 $550\sim 750^\circ\text{C}$ の各温度で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(a)と同じ挙動で、一方 850°C 以上で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(b)と同じ挙動であった。(a)の場合は、図に示すように充放電容量は十分に得られるものの、放電カーブの形状がなだらかで平坦性に乏しく、サイクルに伴った容量減少が大きい。つまり、サイクル寿命が低下することがわかる。これに対し、(b)の場合は、十分な充放電容量が得られ、放電カーブの形状は平坦であり、さらにサイクルに伴う劣化が少なく良好なサイクル寿命が得られる。このような違いは、結晶化の発達と密接な関係があると考えられる。

【0030】図6に各焼成温度に対応するX線回折パターンを示したが、 850°C 以上で焼成して得たものは鋭いピークを示し、結晶化が進んでいることがわかる。したがって、平坦な放電カーブの形状を有し、サイクル寿命が良好な電池が望まれる場合は、焼成温度を 850°C 以上にすべきである。一般的に、従来までは米国特許第5370948および第5629110号に示されるように、焼成温度は $600\sim 900^\circ\text{C}$ が好ましいとされているが、図11に示したように、 1000°C の焼成条件でも何ら問題はなく、むしろ高温での焼成の方が好ましい結果となった。ただし、前述したように、 1000°C を超える温度で焼成する場合は若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、 1000°C 焼成後、再度 750°C ぐらい温度を落として再焼成をかける方が好ましい。

【0031】つぎに、この材料の充放電反応に伴う反応メカニズムの解析を目的として、結晶構造変化を測定した。実験は前述のコイン型電池を作製して行った。正極活物質材料としては、共沈法で作製し、 1000°C で焼成したものをを用いた。充放電の各途中点で充放電を中断し、コイン型電池を分解して材料の結晶構造変化をX線回折装置を用いて解析した。コイン型電池を分解して取り出した正極は、導電剤であるアセチレンブラックや結着剤であるPVDFも含んでいる。なお、解析は、測定中の分解や水分の影響を最小限にするために、ポリエチレン製の袋に入れて行った。図12に、X線回折の結果を示す。図中に示した「 mAh/g 」の値はそれぞれの

酸化度合いを示している。したがって、図12の下部 (a) から (g)) に行くにしたがって、材料の電気化学的酸化が進行していることを意味する。酸化とは、材料からLiイオンが抜けていくことを示し、電池に置き換えると充電が進行していることを意味する。また、結晶構造は菱面体晶系に属する。これを六方晶系に変換して、ミラー指数付けを行った後に、六方晶系での格子定数 (a, c) を求めた。aおよびcは、単位格子のa軸長およびc軸長である。図12より明らかなように、酸化過程は、結晶系が大きく変化することなく六方晶系の単一相を維持したまま進行していることがわかる。

【0032】a軸およびc軸は酸化によって変化する。この変化の様子を図13に示す。図13において○はc軸、□はa軸である。また、a軸長およびc軸長から計算される単位格子の体積変化を図14に示す。c軸は酸化に伴って徐々に増加した後、極大値を経て減少する (図13中の○)。このc軸の値も、米国特許第5393622号に示してあるような値と比較して、大きい。このことも、ニッケルとマンガンがほぼ1:1の原子比で混じり合って固溶体を形成し、新たな機能を発現したことに由来するものと考えられる。a軸は酸化に伴って徐々に低下しその後一定値で変化が止まる (図13中の□)。一方、格子体積は、酸化に伴って直線的に減少する (図14)。このことは大きな価値がある。現在、リチウム二次電池を主とする電池系においては、正極にLiCoO₂を用い、負極にグラファイトを用いている。正極のLiCoO₂は酸化に伴ってその格子体積が増加する。グラファイトもLiイオンを層間に挿入することで膨張する。したがって、この電池系においては、充電に伴って正極および負極ともに膨張する。この膨張は電池においては不都合であり、具体的には膨張でセパレータが押しつぶされたり、場合によっては内部短絡の原因になったりする。また、このような膨張を考慮してあらかじめ充填容量を減らしておくなどの対策が必要な場合もある。さらに、薄型電池に適用した場合は、電池自身が膨張してしまうことになり、薄型のメリットを消してしまいかねない。ところが、酸化によって格子体積が減少する活物質を用いることができれば、負極の膨張をある程度吸収することが可能となり、電池全体としての膨張による不都合を解決できることとなる。したがって、LiCoO₂のように充電で膨張する材料とは全く正反対に、充電によって体積が減少する本発明の材料は、グラファイトなどの充電により膨張する材料を負極として用いる場合に特に価値がある。

【0033】つぎに、この材料の放電電位あるいは放電カーブの形状に関して説明する。図15にLiCoO₂ (a) およびLiNiO₂ (b) の放電カーブを示し、図16にLiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (c) およびLiMnO₂ (d) の放電カーブを示す。本発明のLiNi_{1-x}Mn_xO₂の放電カーブはLiNiO₂の放電カーブよりも

平坦である。また、LiMnO₂と比較すると明らかに充放電電圧が異なる。このことから明らかなように、ニッケルとマンガンをはほぼ同等の比率で固溶させることで、どちらの特徴とも異なる新たな機能が発現していることがわかる。したがって、従来のようにLiNiO₂の特徴を生かしてこれを改良するために様々な添加元素を探索した研究に対してその目的も成果も大きく異なるのである。ここで、図17に、LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂を用いた場合について、30サイクルまでの放電カーブを重ねて描いた図を示す。この場合は、充電を4.3Vとしている。図より明らかなように、サイクルに伴って放電カーブの形状が変化することなく、また、容量の劣化もほとんどないことがわかる。ニッケルとマンガンの比率が1:1からずれてくると、含有量の多い方の元素の特徴が色濃くでるようになるが、約10%程度のずれであれば、このニッケルマンガンの新たな特徴が維持される。したがって、材料の製造に際してはこの精度範囲内で合成されるべきである。

【0034】なお、本発明に関する研究は、LiNi_{1-x}Mn_xO₂を中心に進めてきた。そして、実質的にニッケルとマンガンが同比率で固溶することで新たな機能を発現することが明らかとなった。これらの材料にさらに新たな添加元素を添加することによって付加価値が得られることは容易に予測可能である。例えば、化学式: LiNi_{1-x}Mn_xA₂O₂で表される材料があげられる。例えばAにアルミニウム、マグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムなどを適量添加することで、得られる材料の熱的な安定性を改善できることが予想される。また、Aに他の遷移金属を添加することでサイクル寿命や分極の改善を図ることができるとも予想される。さらに、これらの元素を組み合わせることでそれぞれの効果を同時に改善されることも予想される。

【0035】以下、本発明の正極を用いたリチウム二次電池を作製する場合に使用可能な他の構成材料に関して述べる。本発明における正極を作製するために用いる正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛など) および人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀などの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などをあげることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。これらのなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好まし

い。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0036】本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などをあげることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0037】正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、種々の合金および炭素などの他、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させた複合体なども用いることができる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化しておくこともできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状としては、電池の分野において採用されているものであってよく、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群および不織布などがあげられる。厚さは、特に限定されないが、1～500μmのものが好ましく用いられる。

【0038】(2) 負極活物質

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体および有機高分子化合物など、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。リチ

ウム合金としては、Li-Al系合金(米国特許4,002,492号など)、Li-Al-Mn系合金、Li-Al-Mg系合金、Li-Al-Sn系合金、Li-Al-In系合金、Li-Al-Cd系合金、Li-Al-Te系合金、Li-Ga系合金(特開昭60-257072号公報)、Li-Cd系合金、Li-In系合金、Li-Pb系合金、Li-Bi系合金およびLi-Mg系合金などがあげられる。この場合、リチウムの含有量は10重量%以上であることが好ましい。

【0039】合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などがあげられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維(ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素および有機物の焼成された炭素などがあげられる。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いてもよい。なかでも、メソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛材料が好ましい。なお、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiCおよびB₄Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0～10重量%が好ましい。

【0040】無機化合物としては、例えばスズ化合物および珪素化合物などがあげられ、無機酸化物としては、例えばチタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物および鉄酸化物などがあげられる。また、無機カルコゲナイドとしては、例えば硫化鉄、硫化モリブデンおよび硫化チタンなどがあげられる。有機高分子化合物としては、例えばポリチオフェンおよびポリアセチレンなどの高分子化合物があげられ、窒化物としては、例えばコバルト窒化物、銅窒化物、ニッケル窒化物、鉄窒化物およびマンガン窒化物などがあげられる。これらの負極材料は、組み合わせて用いてもよく、例えば炭素と合金の組合せ、または炭素と無機化合物の組合せなどが考えられる。本発明で用いられる炭素材料の平均粒径は0.1～60μmが好ましい。より好ましくは0.5～30μmである。比表面積は1～10m²/gであるのが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔(d002)が3.35～3.40Åでc軸方向の結晶子の大きさ(LC)が100Å以上の黒鉛が好ましい。

【0041】本発明においては、正極活物質にLiが含まれているため、Liを含有しない負極材料(炭素など)を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量(負極材料100重量部に対し、0.01～10重量部程度)のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性

となっても、上記負極材料に含有させたLiで補充することができるので好ましい。上記のように、負極材料にLiを含有させるには、例えば、負極材料を圧着した集電体上加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材料にLiを含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーピングさせたりすればよい。負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤と同様に、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもしなくてもよい。

【0042】負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などあげることができる。より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0043】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンおよび炭素などの他、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で処理したもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅または銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化してもよい。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、上記正極の場合と同様に、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体および繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが好ましく用いられる。電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用い

ることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0044】本発明における正極および負極は、正極活物質または負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着性、導電性、サイクル特性および充放電効率の改良などの目的で導入する下塗り層や合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含むことができる。

【0045】(3)セパレータ

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤および導電剤などが透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.1~1μmであるのが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10~300μmが好ましく用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。また、ガラスや金属酸化物フィルムなどの難燃材、不燃材を用いればより電池の安全性は向上する。

【0046】(4)非水電解質

本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。溶媒組成は非対称形の非環状カーボネート(例えばエチルメチルカーボネート)を含むか、または少なくとも二種以上の残基の異なる非環状エステルを溶媒として含む(例えばジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを含む、もしくはジメチルカーボネートとプロピオン酸エチルを含むなど)が、それらの具体例および、それ以外に用いられる溶媒を以下に例示する。非水溶媒に用いるエステルには、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)およびビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジプロピルカーボネート(DPC)などの非環状カーボネート、ギ酸メチル(MF)、酢酸メチル(MA)、プロピオン酸メチル(MP)およびプロピオン酸エチル(EA)などの脂肪族カルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン(GBL)などのγ-ラクトン

などがあげられる。環状エステルとしてはEC、PC、GBLなどが特に好ましく、非環状エステルとしてはDMC、DEC、EMCなどの非環状カーボネートを含むことが好ましい。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステルを含むものも好ましい。脂肪族カルボン酸エステルは溶媒重量全体の30%以下、より好ましくは20%以下の範囲で含むことが好ましい。

【0047】また、本発明の電解液の溶媒は上記エステルを80%以上含む以外に、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 2-ジエトキシエタン(DEE)およびエトキシメトキシエタン(EME)などの非環状エーテル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシドおよびN-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。

【0048】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (特開昭57-74974号公報)、低級脂肪族カルボン酸リチウム (特開昭60-41773号公報)、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (特開昭60-247265号公報)、クロロボランリチウム (特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸リチウム (特開昭61-214376号公報)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ などのイミド類をあげることができる。これらは、使用する電解液などに、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて使用することができる。なかでも、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

【0049】本発明において特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液である。また、GBLを主溶媒として用いる場合には、VCなどの添加剤を数%添加し、リチウム塩として LiPF_6 以外の LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の混合塩を用いることが好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や

負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いればよい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2mol/リットルが好ましい。特に、0.5~1.5mol/リットルであるのがより好ましい。また、上記電解液には、良好な充放電特性を得る目的で、2-メチルフラン、チオフェン (特開昭61-161673号公報)、ピロール (特開平3-59963号公報)、アニリン (特開昭60-79677号公報)、クラウンエーテル、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体および含窒素芳香族複素環化合物 (特開平9-204932号公報)などの有機添加物を溶解させてもよい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのセパレータに含浸または充填させて使用される。

【0050】また、電解液を不燃性にするために、含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、液の他に、つぎのような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

【0051】電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、偏平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決定すればよい。また、電池の形状がシ

ート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャストイング法、ディップ法およびスクイズ法などあげることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されていてもよい。合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入および放出に関わる物質の他に、結着剤や導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。また、塗布方法は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000 μmが特に好ましい。

【0052】ペレットやシートの乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000 ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500 ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのアプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3 t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のアプレス速度は、0.1～50 m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。負極シートに対する正極シートの幅の比率は、0.9～1.1が好ましい。特に、0.95～1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。なお、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

【0053】

【実施例】以下に、実施例に代表させて本発明を説明す

るが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。《実施例1および比較例1》図18に、本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図を示す。正極板および負極板がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回された極板群14が電池ケース11内に収納されている。そして、正極板からは正極リード15が引き出されて封口板12に接続され、負極板からは負極リード16が引き出されて電池ケース11の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属またはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックスおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

【0054】極板群14の上下部にはそれぞれ絶縁リング17が設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池ケースを密封する。このとき、安全弁を封口板に設けることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法、封口板亀裂方法またはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。

【0055】また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としてはLi₂CO₃、LiHCO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、CaCO₃およびMgCO₃などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流もしくは交流の電気溶接、レーザー溶接または超音波溶接など）を用いることができる。また、封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。正極板は、以下のように作製した。本発明の正極活物質粉末85重量部に対し、導電剤の炭素粉末10重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合する。これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを得、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥・圧延した後、所定の大きさに切断する。

【0056】負極板は、炭素質材料を主材料とし、これとスチレンブタジエンゴム系結着剤とを重量比で100：5の割合で混合したものを銅箔の両面に塗着、乾

燥、圧延した後所定の大きさに切断したものである。セパレータはポリエチレン製の微多孔フィルムである。また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.5モル/リットル溶解したものを使用した。作製した円筒型電池は直径18mm、高さ650mmである。なお、比較のために正極活物質として LiCO_2 を用いて同様の方法で円筒電池を作製した。表2にこれらの電池の電気特性を比較した結果を示した。

【0057】これらの電池を100mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返し、ほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最

大電流は1Aとした。充電の終了は電流値が50mAに達したときとした。放電は300mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は25℃で行った。また、ハイレート放電比率は電池容量を1Cとしたときに5時間率放電の電流値(0.2C)と0.5時間率放電の電流値(2C)でそれぞれの放電容量を測定し、0.2C/2Cの容量比率で表したものである。低温放電比率は1C電流で20℃で放電した場合と-10℃で放電した場合の放電容量比率(-10℃/20℃)で示した。また、サイクル寿命は100サイクル時点での初期容量に対する容量比率を示した。

【0058】

【表2】

| | | 容量 (mAh) | ハイレート 放電比率(%) | 低温放電 比率(%) | サイクル 寿命 |
|------|--|-------------|------------------|---------------|------------|
| 実施例1 | $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ | 1580 | 95 | 70 | 90 |
| 比較例1 | LiCO_2 | 1500 | 92 | 50 | 85 |

【0059】表2の結果より、試験したすべての項目で、本発明の電池が優れている。したがって、本発明の材料を正極活物質としてリチウム二次電池に適用することで従来主流である LiCO_2 よりも優れた電池を提供することができる。

【0060】《実施例2および比較例2》上述のように、本発明の正極材料は電池の膨張を抑える効果を奏する。このことを確認するために薄型の電池を作製し、充放電に伴う電池の厚み変化や、サイクルに伴う電池の厚み増加率などを測定した。正極板および負極板は実施例1に示した方法と同様な方法で作製した。ただし、使用した結着剤に電解液をゲル化することが可能なフッ化ビニリデン(PVDF)と六フッ化アロピレン(HFP)の共重合体を通常の結着剤に加えて使用した。セパレータにもこの電解液をゲル化可能なPVDF・HFPをポリエチレンの微多孔膜に塗布したものをを用いた。このようにして作製した正負極板をセパレータを介して捲回し、角形電池用に扁平状に成形し極板群とした。このとき加温した後極板群に圧力を加えることで極板群とセパレータがPVDF・HFPポリマーを介して接合するので、このような工程を加えてもよい。この極板群をアルミのラミネートバッグに挿入する。このバッグはアルミニウム箔に樹脂のフィルムが張り合わせてあるもので、熱と圧力をかけることで樹脂が溶融し融着する事ができる。

【0061】この後に、電解液を注液し、真空中で液を含浸させた後真空のままラミネートバッグを熱溶着することで電池を封口した。電解液に関しても実施例1と同様

のものをを使用した。封口後、加温することで電解液がポリマー中に膨潤されゲル化する。ゲル化の条件は80℃～90℃で、1～3時間である。また、初充電でガス発生が多い場合には、このガスを系外に取り除く工程を入れる。アルミのラミネートバッグを多少大きくしておいて、底を開封し初充電で発生するガスを抜いた後再封口する。このようにして作製した電池の電気化学特性は実施例と同様の方法で評価した。容量は、これらの電池を50mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、50mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返しほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。

【0062】まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最大電流は500mAとした。充電の終了は電流値が20mAに達したときとした。放電は100mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は25℃で行った。電池厚みは電池の中央部をノギスで測定し、充電状態での厚みと、放電状態での厚みの差を示した。また、サイクルに伴う厚み変化も同様に100サイクル後の充電状態の厚みと初期充電状態の厚みとの差を示した。比較のために LiCO_2 を正極活物質として使用した薄型電池の場合も示した。実験の結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

| | | 容量 (mAh) | 充放電に伴う 厚み変化 (mm) | サイクル後の 厚み変化 (mm) |
|------|--|-------------|---------------------|---------------------|
| 実施例2 | $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ | 850 | 0.04 | 0.08 |
| 比較例2 | LiCoO_2 | 820 | 0.15 | 0.4 |

【0064】表3より明らかに本実施例の正極を用いることで電池厚みの変化を抑制することができる。

【0065】《実施例3：分極の低減》 LiNiO_2 や LiMnO_2 は電子伝導性がそれほど良好であるとはいえない。これにより、放電末期に大きな分極を起こし、ハイレート放電時などには特に容量が減少することになる。ニッケル元素とマンガン元素は互いに異なった電子構造をもつ。ところが、これらを原子レベルで固溶すると近接した異種元素の電子構造と相互作用を起こす。ニッケルとマンガンの組み合わせでは、特にこの現象が材料の電子伝導性を向上させるように作用し、金属と同様の電導性を付与できる。これは、DV- α 法などの計算化学によっても明らかにできると考えられる。このことからわかるように、重要なのは原子レベルでの固溶体を形成すること、かつ、隣接する原子が異種原子であることである。換言すると1：1の比率で固溶されることが隣接する元素が異種元素である確率が最も高いことになる。このことが、ニッケルとマンガンを1：1で混合することのメリットである。実施例として、 $x=0.3\sim 0.7$ までの間でこの分極現象を確認するために、表4に示したハイレート放電率測定と同様の試験を図18に示す電池で測定した。

【0066】

【表4】

| x | ハイレート放電率％ (2C/0.2C, 20℃) |
|-----|-----------------------------|
| 0.3 | 71 |
| 0.4 | 92 |
| 0.5 | 95 |
| 0.6 | 91 |
| 0.7 | 65 |

【0067】表4より、 x の値が0.5からずれるとハイレート放電率が低下することがわかる。また、その割合は10％程度までが低下を許容できる限度であり、これを超えると急激に低下する。さらに、ニッケルとマンガンを混合することによって放電電位も100mV程度上昇する。 LiNiO_2 の場合は4Vで LiMnO_2 の場合は3Vである。通常これから予測するとニッケルマンガンの場合は1：1で混合されているので3.5Vであってもよいと思われる。しかし、1：1で固溶させた場合は LiNiO_2 の放電電位よりさらに100mVほど高い電位を示す。このことも、ニッケルとマンガンの原子同士が密に相互作用をしている証拠と考えられる。この電位も $x=0.5$ の 때가最も高く、これからずれることで低下することがわかった。

【0068】《実施例4：材料の安定性》 LiNiO_2 は充電してLiが抜けると非常に不安定になり、比較的低温で酸素を離してNiOに還元される。このことは、電池の正極活物質として使用する場合は致命的で、発生する酸素が要因で電池の熱暴走、つまり、発火や破裂に導かれることが予想される。これも、マンガンを1：1の比率で固溶させることで改善できる。実施例3で使用した電池を充電した。その後、電池を分解して正極合剤を取り出した。この材料をそのままDSC（示差走査熱量計）測定にかけた。このとき得られる最も低い温度で観測される発熱ピークを表5に示す。

【0069】

【表5】

| x | DSC測定 of 1st ピーク温度 (℃) |
|-----|---------------------------|
| 0.3 | 180 |
| 0.4 | 220 |
| 0.5 | 228 |
| 0.6 | 222 |
| 0.7 | 190 |

【0070】表5から、 $x=0.5$ の 때가最も温度が高いことがわかる。これは、 $x=0.5$ のときに材料として最も熱的に安定であることを示している。また、 $x=0.5$ からのずれは、10％が許容の限度であり、これを超えると急激に熱的に不安定になることがわかる。なお、実施例では正極の性能を評価するために負極の活物質として炭素質を用いたが、これに限定されるものではなく、合金やリチウム金属、その他比較的電位の低い酸化物、窒化物なども採用できる。また、電解液に関しても実施例では、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1：1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.5モル／リットル溶解したものを使用した。これに限定されるものではなく、有機あるいは無機の固体電解質なども採用できる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、安価なニッケルマンガ複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良好な非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる実験設備の概略図である。

【図2】本発明において作製した正極活物質粒子の表面のSEM（走査式電子顕微鏡）写真である。

【図3】本発明において作製した正極活物質粒子の断面

のSEM写真である。

【図4】本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる別の実験設備の概略図である。

【図5】本発明において作製した正極活物質粒子のSEM写真である。

【図6】各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像である。

【図7】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図8】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図9】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図10】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図11】正極活物質の焼成温度によって変化するコイン型電池の充放電カーブを示す図である。

【図12】正極活物質のX線回折の結果を示す図である。

【図13】正極活物質の格子定数の変化を示す図である。

【図14】正極活物質のa軸長およびc軸長から計算される単位格子の体積変化を示す図である。

【図15】 LiCoO_2 (a) および LiNiO_2 (b) の放電カーブを示す図である。

【図16】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (c) および LiMnO_2 (d) の放電カーブを示す図である。

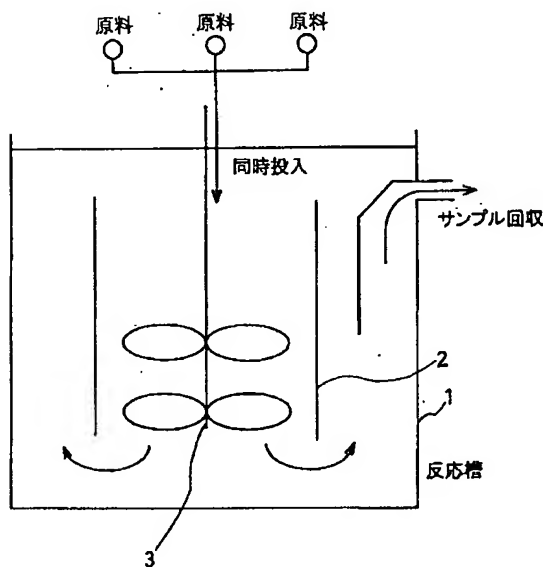
【図17】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の放電カーブを示す図である。

【図18】本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図である。

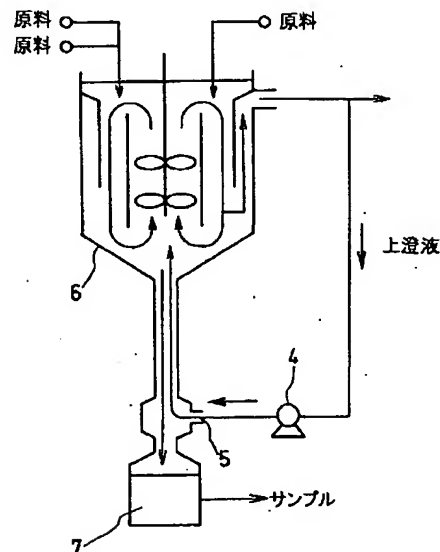
【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 反応槽 |
| 2 | チューブ |
| 3 | 攪拌棒 |
| 4 | ポンプ |
| 5 | 供給口 |
| 6 | 反応層 |
| 7 | 捕集部 |
| 11 | 電池ケース |
| 12 | 封口板 |
| 13 | 絶縁バックング |
| 14 | 極板群 |
| 15 | 正極リード |
| 16 | 負極リード |
| 17 | 絶縁リング |

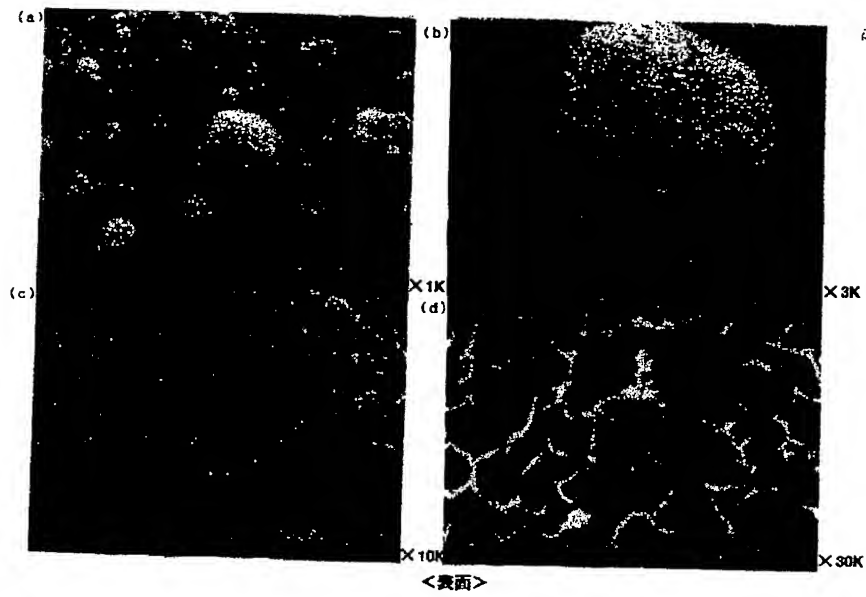
【図1】



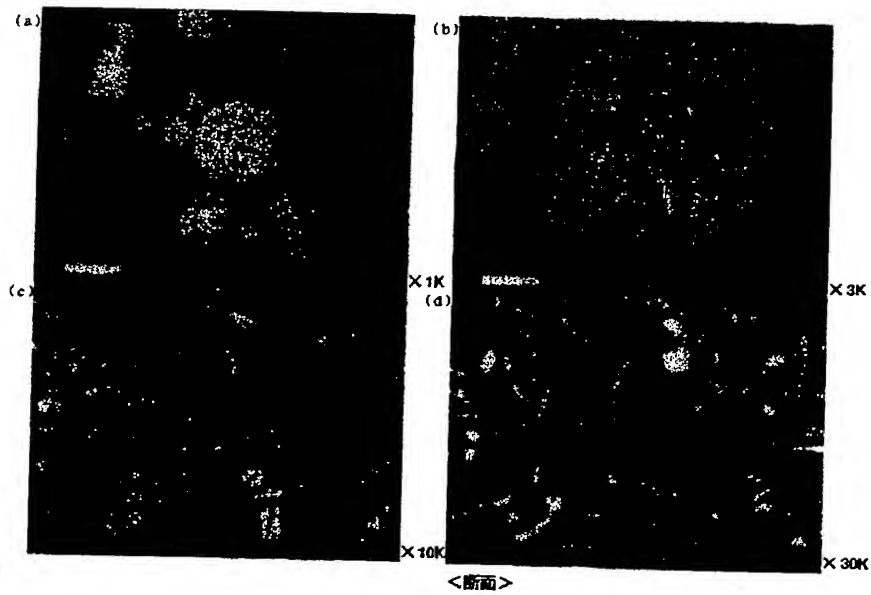
【図4】



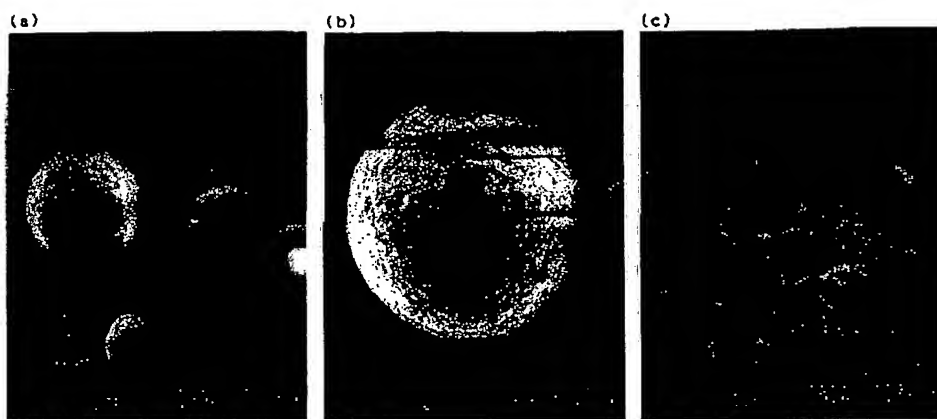
【図2】



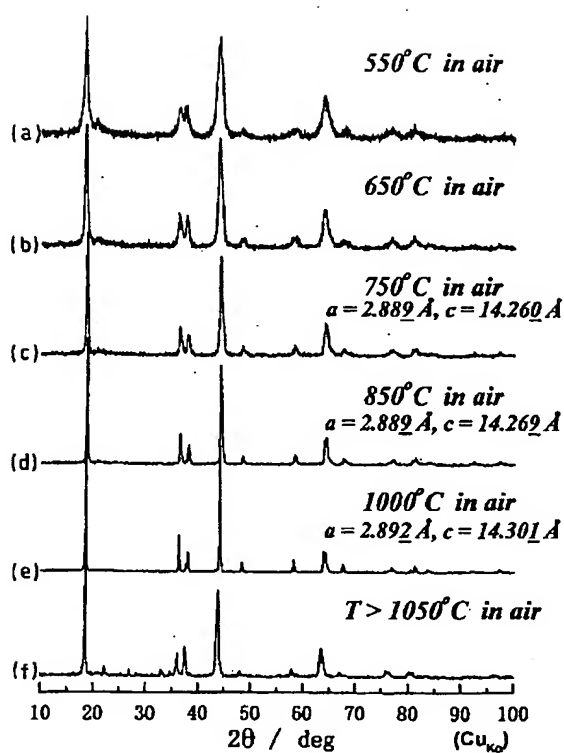
【図3】



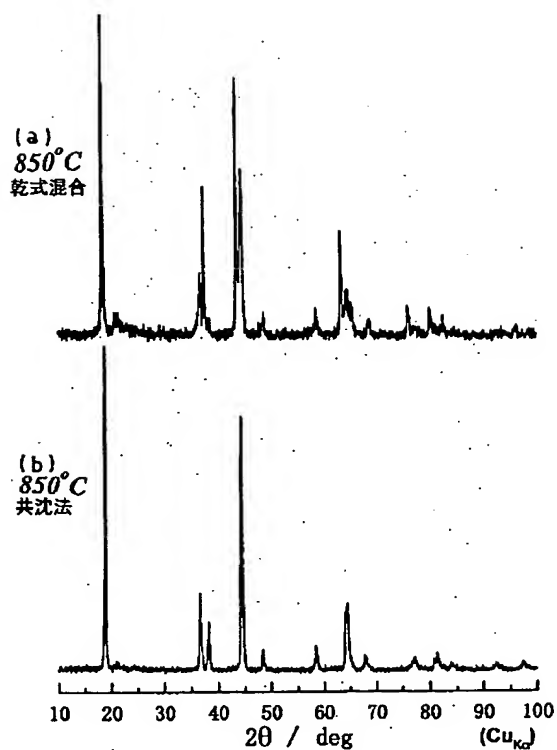
【図5】



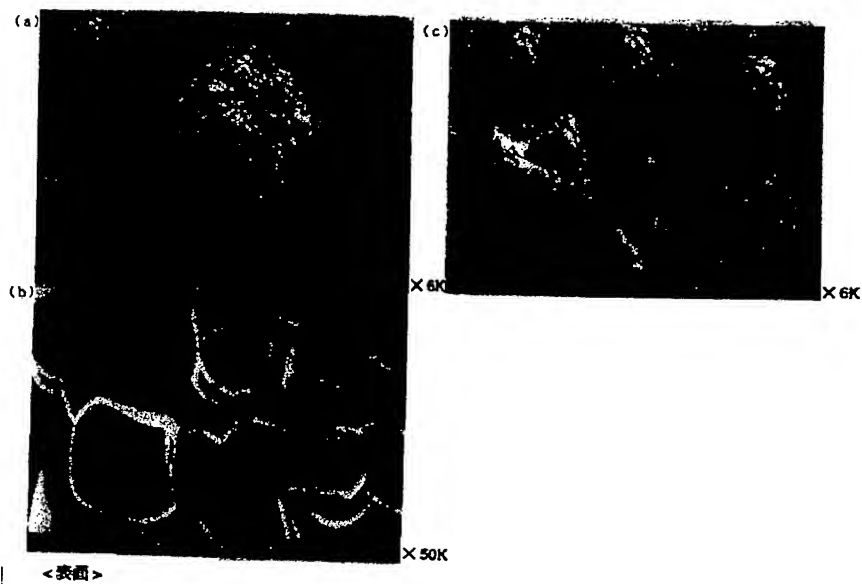
【図6】



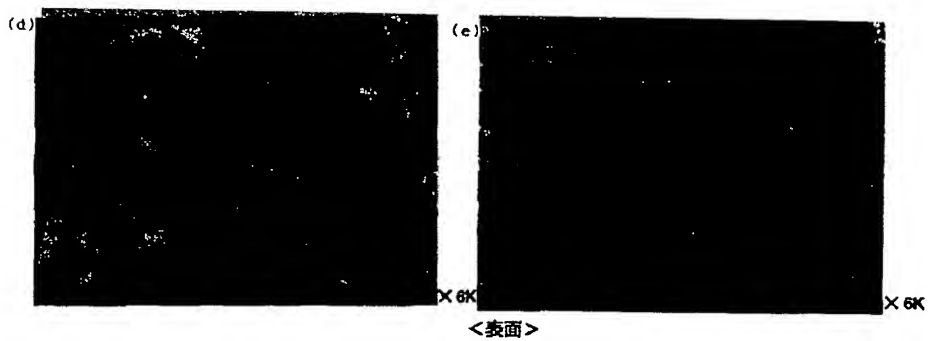
【図9】



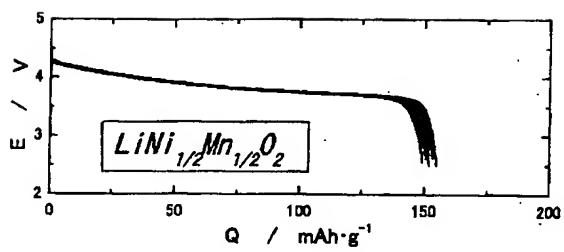
【図7】



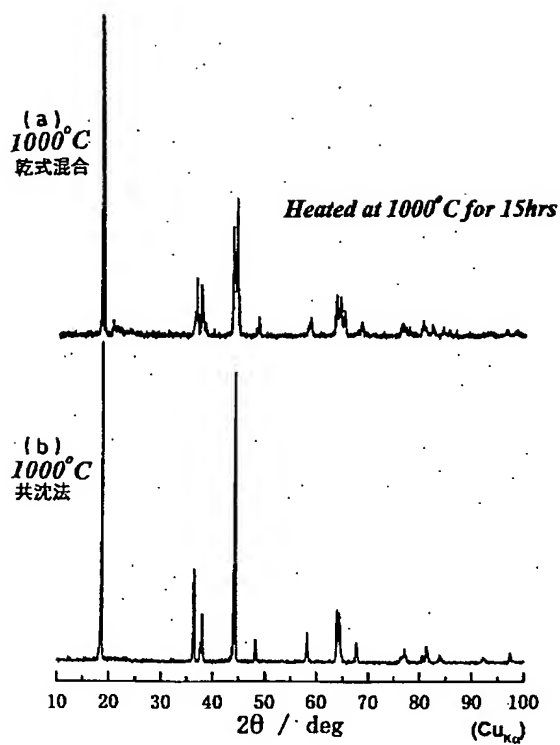
【図8】



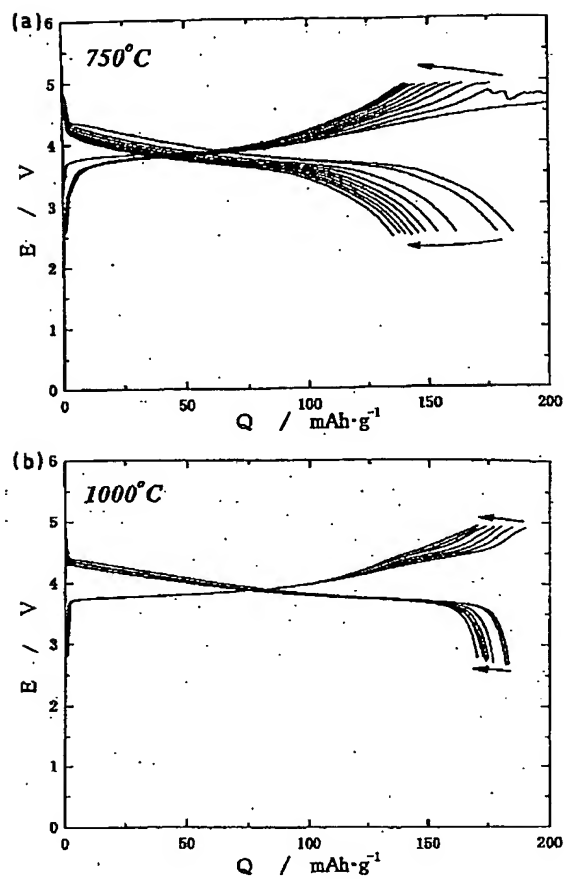
【図17】



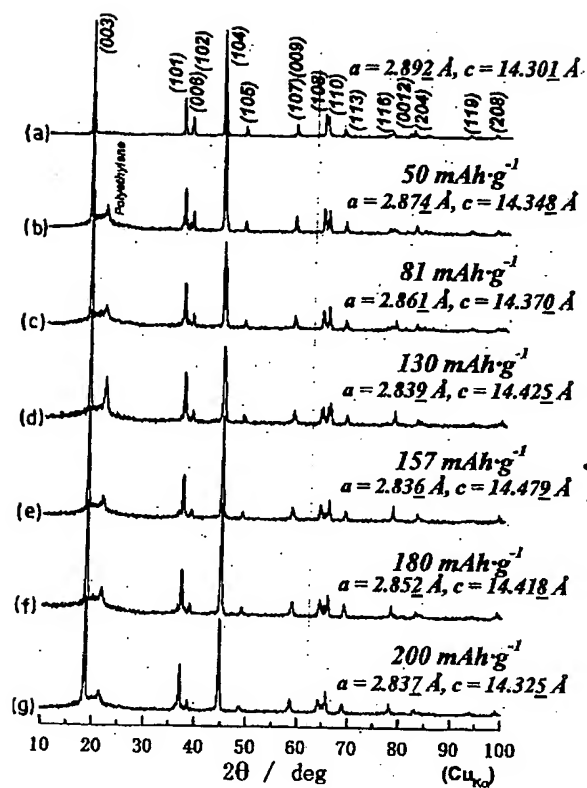
【図10】



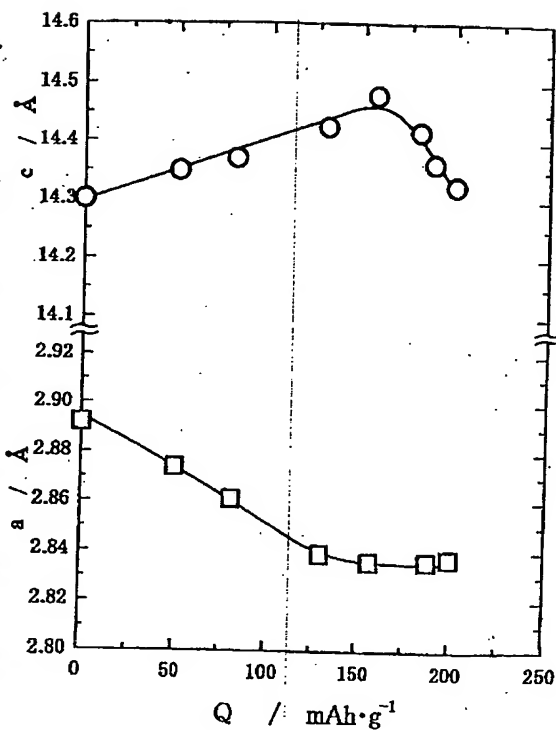
【図11】



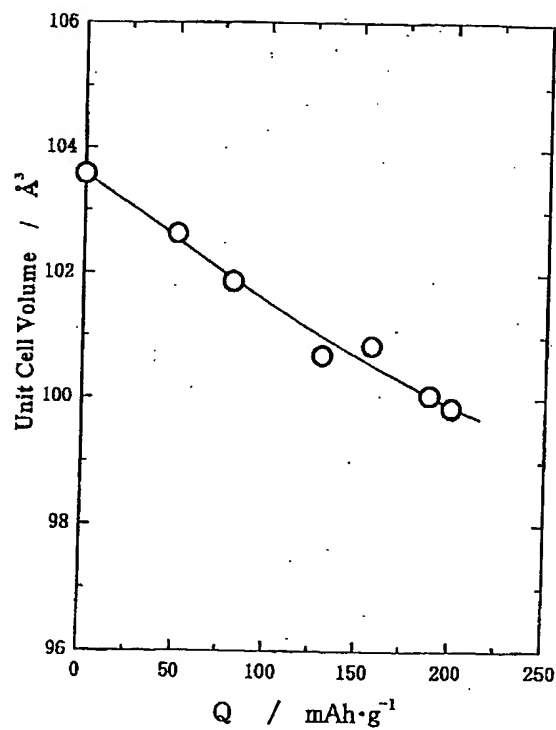
【图12】



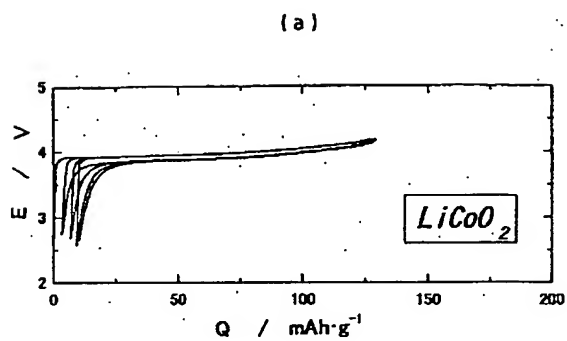
【图13】



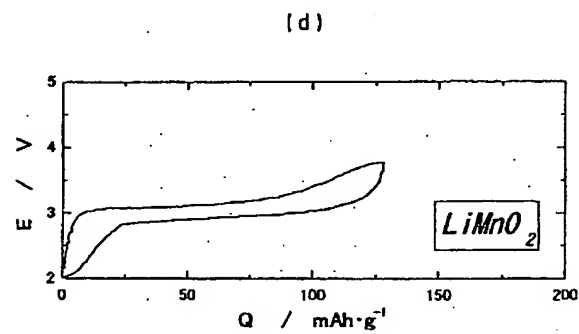
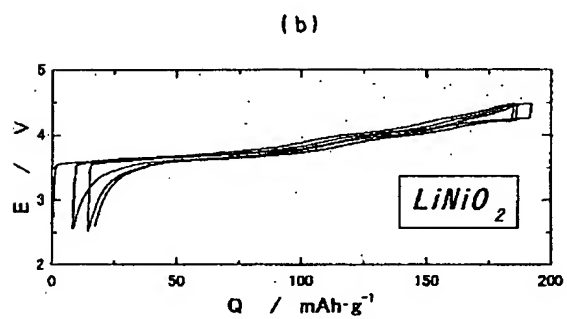
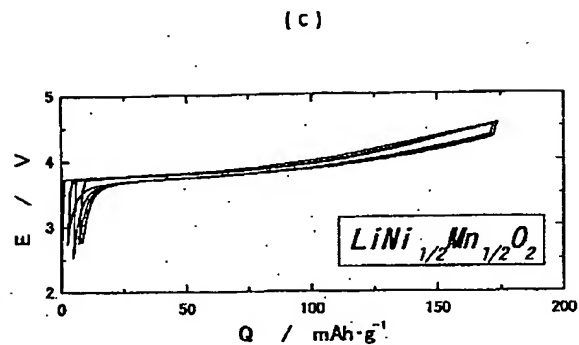
【图14】



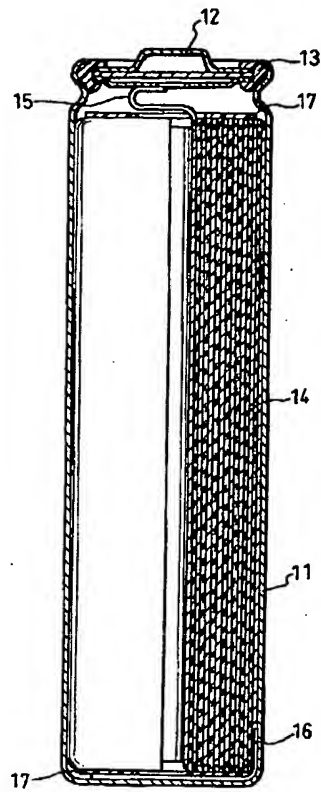
【図15】



【図16】



【図18】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD04
AD06 AE05
5H029 AJ03 AK03 AL01 AL06 AL12
AL15 AL16 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 DJ17 HJ02 HJ04
HJ05 HJ13 HJ14
5H050 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09
CB01 CB07 CB12 CB19 CB20
FA17 FA19 HA02 HA04 HA05
HA13 HA14

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042813

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

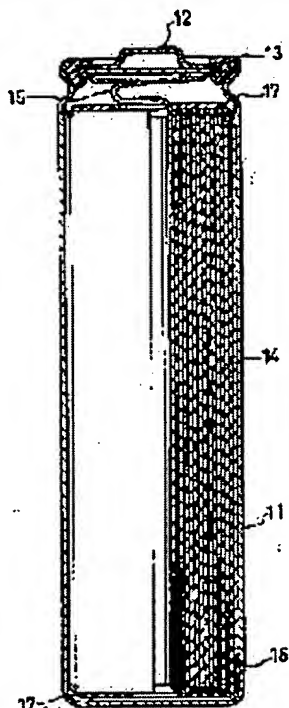
H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-227858 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.2000 (72)Inventor : KOTSUKI TSUTOMU
YOSHIZAWA KOJI
NAGAYAMA MASATOSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THE SAME



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost and high-capacity non-aqueous electrolyte battery.

SOLUTION: The non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode mainly using a material capable of storing and releasing at least lithium ions or metallic lithium, as a negative electrode active material, a separator, a positive electrode and an electrolyte. An active material for the positive electrode is oxide containing nickel and manganese elements, and the percentage contents of the nickel and manganese elements are substantially the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

| Stage 1 Patent Family - "Complex" | | | | Priorities and Applications | | | |
|--|-----------------|----|------------------|-----------------------------|--------------------------------|----|------------------------------|
| CC | Document Number | KD | Publication Date | CC | Application or Priority Number | KD | Application or Priority Date |
| Γ | JP 2002042813 | A | 20020208 | JP | 2000227858 | A | 20000727 |
| Γ | US 6551744 | B1 | 20030422 | US | 72377700 | A | 20001128 |
| | | | | JP | 2000227858 | A | 20000727 |
| 2 Publications found. Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication. Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.) | | | | | | | |

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells whose crystal structure of said crystal grain child it consists of a crystal grain child of the oxide which contains the nickel element and manganese element of this ratio substantially, and is rhombohedron structure.

[Claim 2] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 whose die length of the c axis which belonged as hexagonal system in said crystal grain

child's crystal structure is 14.25Å or more.

[Claim 3] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 or 2 with which said oxide contains a lithium element.

[Claim 4] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 to 3 said whose crystal grain child is a globular form.

[Claim 5] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 to 3 which consists of mixture of the crystal grain child of said oxide who has the particle size of 0.1-2 micrometers, and the aggregated particle of said crystal grain child who has the particle size of 2-20 micrometers.

[Claim 6] Said crystal grain child is positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 to 5 to which the volume of a unit lattice decreases by oxidation.

[Claim 7] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 1 to 6 whose error of the ratio of a nickel element and a manganese element is less than 10 atom %.

[Claim 8] Positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 3 to 7 with which the lithium element, nickel element, and manganese element which are contained in said oxide fill $0.97 \leq \text{Li}/(\text{nickel} + \text{Mn}) \leq 1.03$.

[Claim 9] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells of having the process which throws simultaneously the water solution containing nickel salt and manganese salt, and an alkali solution into a reaction vessel, mixes the process which obtains a nickel manganese hydroxide and/or a nickel manganic acid ghost by carrying out coprecipitation of said nickel and manganese, carrying out aeration of the inert gas, said nickel manganese hydroxide and/or a nickel manganic acid ghost, and a lithium compound, and obtains mixture, and the process which calcinates said mixture.

[Claim 10] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 that the temperature of said reaction vessel is 30-50 degrees C.

[Claim 11] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 or 10 that said nickel salt and manganese salt are a sulfate.

[Claim 12] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 to 11 that said alkali solution is the mixture of a sodium hydroxide and aqueous ammonia.

[Claim 13] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 to 12 that said lithium compounds are a lithium carbonate and/or a lithium hydroxide.

[Claim 14] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 to 13 that the temperature of said baking is 550 degrees C or more.

[Claim 15] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 9 to 13 which the temperature of said baking is 950 degrees C or more, and continues the mixture after baking and is calcinated at 700-780 degrees C.

[Claim 16] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous

electrolyte cells of having the process which blends dryly LiOH-H₂O, nickel(OH)₂, and MnOOH which have the particle size of 0.3 micrometers or less, and obtains mixture, and the process which calcinates said mixture.

[Claim 17] The manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells according to claim 16 that the aforementioned burning temperature is 550 degrees C or more.

[Claim 18] The negative electrode which contains at least occlusion, the matter which can be emitted, and/or a metal lithium for a lithium ion as a negative-electrode active material, a separator, the positive electrode containing positive active material according to claim 1 to 8, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of an electrolyte.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive active material for nonaqueous electrolyte cells. Furthermore, this invention relates to a cheap nonaqueous electrolyte rechargeable battery by the high capacity which has a positive electrode containing specific positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Want on the cell of small, a light weight, and a high energy consistency has become strong also about the cell which are those power sources for actuation with the spread of an AV equipment cordless and portable in recent years, personal computers, etc. Since especially a lithium secondary battery is a cell which has a high energy consistency, it is expected as a next-generation prime cell, and the potential market size is also large. In most lithium secondary batteries by which current marketing is carried out, although LiCoO₂ which has the high tension of 4V as positive active material is used, since Co is expensive, the price of LiCoO₂ is high. From this, various positive active material which replaces LiCoO₂ is studied. It seems that a lithium content transition-metals oxide is studied energetically, and commercialization is carried out for LiMn₂O₄ in which LiNi_aCobO₂ (a+b=1) is promising for, and has Spinel structure especially.

[0003] Moreover, research on nickel and manganese is briskly done as alternate material of expensive cobalt. For example, LiNiO₂ which has a layer system has large extent of degradation from the crystal structure changing in connection with charge and discharge, although a big discharge capacity is expected. Then, the crystal structure at the time of charge and discharge is stabilized, and adding the element which can control degradation to LiNiO₂ is proposed. Specifically as such an alloying element, elements, such as cobalt, manganese, titanium, and aluminum, are raised. Furthermore, the conventional technique which uses the multiple oxide of nickel and Mn as positive active material for lithium secondary batteries is explained. For example, in U.S. Pat. No. 5393622, after blending dryly the hydroxide of nickel, the hydroxide of Mn, and the hydroxide of Li at once, calcinating them and cooling to a room temperature further, the method of manufacturing the active material which has the presentation which carries out heating baking again and

is shown by formula: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (the inside of a formula, $0 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 1.3$) is proposed.

[0004] Moreover, in U.S. Pat. No. 5370948, Li salt, nickel salt, and Mn salt are mixed at once in a water solution, and the method of obtaining the active material shown through desiccation and baking by formula: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (the inside of a formula, $0.005 \leq x \leq 0.45$) is proposed. Moreover, in U.S. Pat. No. 5264201, the dry type composition approach of mixing and calcinating the hydroxide of nickel and manganese or oxide, and a superfluous lithium hydroxide, and the synthetic method of obtaining reduced pressure drying and the active material which calcinates and is shown by formula: $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (the inside of a formula, $0.8 \leq x \leq 1.0$, $y \leq 0.2$), after making the oxide of nickel and manganese etc. into a slurry in the saturated water solution of a lithium hydroxide are proposed. Obtaining the active material shown by formula: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (the inside of a formula, $0 < x \leq 0.2$, $y \leq 0.2$) with the dry-blending synthesis method using beta-nickel (OH)₂ in U.S. Pat. No. 5629110 further again is proposed. Moreover, in JP,8-171910,A, an alkali solution is added into the mixed water solution of manganese and nickel, coprecipitation of manganese and the nickel is carried out, a lithium hydroxide is added, and the method of obtaining the active material shown by formula: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (the inside of a formula, $0.7 \leq x \leq 0.95$) is proposed by subsequently calcinating.

[0005] Moreover, in JP,9-129230,A, the desirable particle-like active material which has the presentation shown by formula: $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (the inside of a formula and M are any one or more sorts of Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum and $1 > x \geq 0.5$) is indicated, and the thing of $x = 0.15$ is shown as an active material containing nickel and Mn. moreover, in JP,10-69910,A, the active material shown by formula: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x_1}\text{M}_{x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_{x_2}\text{O}_2$ (the inside of a formula and M -- Co, aluminum, Mg, Fe, Mg or Mn, $0 < x_2 \leq 0.5$, and $0 \leq x - 1 < 0.2$, $x = x_1 + x_2$, and $0.9 \leq y \leq 1.3$) compounded with the coprecipitation synthesis method is proposed. If discharge capacity is originally small in said official report and X₂ exceeds 0.5 in it when M is Mn, it is indicated that the original function as positive active material of the lithium secondary battery aiming at high capacity is lost. When Mn ratio is the largest, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ is illustrated [*****]. In addition, in U.S. Pat. No. 5985237, although the manufacture approach of LiMnO_2 which has a layer system is shown, this is a 3V class active material substantially.

[0006] All the advanced technology indicated by the above United States patent official reports and the Japanese patent application disclosure official report adds the element of a minute amount to LiNiO_2 , leaving the description of LiNiO_2 , in order to improve electrochemical properties, such as the cycle property of LiNiO_2 . Therefore, the amount of nickel contained in the active material obtained after addition has always exceeded the amount of Mn, and many ratios of nickel:Mn=0.8:0.2 are proposed. Moreover, nickel:Mn=0.55:0.45 are indicated as a ratio with most amounts of Mn. However, in these conventional technique, since LiNiO_2 dissociates with LiMnO_2 , it is difficult to obtain the multiple oxide which has the crystal structure of a single phase. It is because Mn^{2+} oxidizes in the case of coprecipitation, this tends to become Mn^{3+} and Mn^{3+} cannot form nickel²⁺ and a homogeneous multiple oxide easily.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, researches and developments of LiNiO_2 and LiMnO_2 which are the positive active material of low cost

in high capacity are made, having the same layer system as alternate material of LiCoO_2 which has the high tension of 4V by which current marketing is carried out. However, LiNiO_2 does not have a flat discharge configuration, and its cycle life is also short. Furthermore, thermal resistance is also low and there is a big problem in using it as alternate material of LiCoO_2 . For this reason, although to add and improve various elements to LiNiO_2 is tried, it is still inadequate. Moreover, in LiMnO_2 , since only the electrical potential difference of 3V is obtained, it does not have a layer system but LiMn_2O_4 with Spinel structure with a low capacity is beginning to be studied. Therefore, this invention aims at offering the positive active material which can solve the above problems. Moreover, this invention has the electrical potential difference of 4V equivalent to LiCoO_2 , shows a flat discharge curve, and is to obtain the positive active material of a low price by high capacity from LiCoO_2 further. Furthermore, this invention aims also at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which excelled [high capacity / which used this positive active material] in charge-and-discharge effectiveness.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention consists of a crystal grain child of the oxide which contains the nickel element and manganese element of this ratio substantially, and relates to the positive active material for nonaqueous electrolyte cells whose crystal structure of said crystal grain child is rhombohedron structure (it belongs to a rhombohedral system). If it puts in another way, in said crystal grain child, the nickel atom and the manganese atom will distribute to homogeneity mutually. Said crystal grain child's crystal structure is hexagonal system, and it is effective that the die length of c axis is 14.25Å or more. As for said positive active material, it is effective that said oxide contains a lithium element further. It is effective that said crystal grain child is a globular form. Moreover, as for said positive active material, it is effective to consist of mixture of the crystal grain child of said oxide who has the particle size of 0.1-2 micrometers, and the aggregated particle of said crystal grain child who has the particle size of 2-20 micrometers. Moreover, said crystal grain child's crystal structure is rhombohedron structure, and it is effective that it is that to which the volume of a unit lattice decreases by oxidation. Moreover, it is effective that the error of the ratio of a nickel element and a manganese element is less than 10 atom %. Moreover, it is effective that the lithium element, nickel element, and manganese element which are contained in said oxide fill $1.03 \leq \text{Li}/(\text{nickel}+\text{Mn}) \leq 1.03$.

[0009] Furthermore, this invention throws simultaneously the water solution containing nickel salt and manganese salt, and an alkali solution into a reaction vessel, and it relates also to the manufacture approach of the positive active material for nonaqueous-electrolyte cells of having the process which mixes the process which obtains a nickel manganese hydroxide and/or a nickel manganic acid ghost, said nickel manganese hydroxide and/or a nickel manganic acid ghost, and a lithium compound, and obtains mixture, and the process which calcinates said mixture, by carrying out coprecipitation of said nickel and manganese, carrying out aeration of the inert gas. In this manufacture approach, it is effective that the temperature of said reaction vessel is 30-50 degrees C. Moreover, it is effective that said nickel salt and manganese salt are a sulfate. Moreover, it is effective that said alkali solution is the mixture of a sodium hydroxide and aqueous ammonia. Moreover, it is effective that said lithium compounds are a lithium carbonate

and/or a lithium hydroxide. Moreover, it is effective that the temperature of said baking is 550 degrees C or more. Moreover, the temperature of said baking is 950 degrees C or more, and it is effective to continue said mixture after baking and to calcinate at 700-780 degrees C.

[0010] This invention relates also to the manufacture approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte cells of having the process which blends dryly LiOH-H₂O, nickel(OH)₂, and MnOOH which have the particle size of 0.3 micrometers or less, and obtains mixture, and the process which calcinates said mixture further again. In this case, it is effective that the aforementioned burning temperature is 550 degrees C or more. Moreover, this invention relates to the negative electrode which contains at least occlusion, the matter which can be emitted, and/or a metal lithium for a lithium ion as a negative-electrode active material, a separator, the positive electrode containing the above-mentioned positive active material, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of an electrolyte. According to this invention, a cheap nickel manganese multiple oxide can be effectively used as positive active material, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with sufficient charge-and-discharge effectiveness can be offered by high capacity.

[0011]

[Embodiment of the Invention] this invention persons found out not the technique of improving the property which LiNiO₂ has, and the property which LiMnO₂ has by putting in a new alloying element in view of the trouble in the above conventional techniques but the positive active material which consists of a nickel manganese multiple oxide which discovers a new function by making homogeneity distribute a nickel compound and a manganese compound on atomic level, and forming the solid solution. That is, in the conventional technique, although many elements were proposed as an alloying element, it was not [which element is concretely desirable] technically clear in it. On the other hand, this invention persons came to complete a header and this invention for a new function being discovered by combining nickel and manganese by this ratio mostly, as a result of coming research in piles wholeheartedly about the combination and the addition rate of various elements.

[0012] A coprecipitation method is desirable in order to make nickel and manganese dissolve on atomic level. When making it dissolve with a coprecipitation method, the nickel and manganese in the inside of a water solution are divalent ion. It is desirable to carry out coprecipitation by neutralizing with the alkali which existed with the same valence as it is, and was dropped simultaneously. However, in the case of manganese, it is very easy to oxidize, and the dissolved oxygen which recognizes minute amount existence into a water solution will also fully oxidize, and Mn will become trivalent ion. Thus, dissolution of atomic level will become inadequate by divalent ion and trivalent ion being intermingled. In this invention, in order to control such a thing, it is desirable to take the approach of carrying out bubbling of nitrogen, an argon, etc. which are inert gas into a water solution, and removing dissolved oxygen, or adding a reducing agent in a water solution beforehand. Therefore, the difference from the conventional technique of a coprecipitation method is carrying out coprecipitation by the inert atmosphere.

[0013] As for the positive active material concerning this invention, it is desirable that consist of a crystal grain child of the oxide which contains the nickel element and manganese element of this ratio substantially, and said oxide contains a lithium element.

Said oxide is a single phase which has a layer system in crystal structure, and belongs to a rhombohedral system, and the nickel atom and the manganese atom are distributing to homogeneity on atomic level. The reason with desirable using combining nickel and manganese is as follows. That is, when said oxide is applied to the positive active material for lithium secondary batteries, Li goes the inside of a crystal in and out by charge and discharge. In the usual active material, the electronic electric conductivity of an active material will fall in the discharge last stage, and a discharge curve will become gently-sloping. This is considered to be polarization caused when electronic electric conductivity falls. However, since the electronic state of each proper interacts when nickel and manganese are combined, it is possible to suppress that electronic electric conductivity falls remarkably in the discharge last stage. As a result, a charge-and-discharge curve becomes a desirable flat configuration.

[0014] A device is required also for the manufacture approach for on the other hand creating the above-mentioned oxide. Usually, when it is going to compound a multiple oxide, a hydroxide, an oxy-hydroxide, or an oxide containing each element etc. is mixed and calcinated. the case where $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ which is the typical presentation of this invention is created -- $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -- after fully mixing MnOOH by O and nickel $(\text{OH})_2$ and 2:1:1 (mole ratio), it calcinates at the suitable temperature to which a reaction advances. Explanation that its content of Mn is low also in any, and a dry type synthesis method is enough as it although such a dry-blending synthesis method is indicated by U.S. Pat. No. 5393622, No. 5370948, and No. 5264201 is made. However, when this invention persons used the dry-blending synthesis method concerning the above-mentioned United States patent, it turned out that it is difficult for nickel and manganese to dissolve on atomic level, and a single phase is very hard to be obtained. However, this invention persons found out that a single-phase thing was obtained, when three kinds of above-mentioned mixed powder is very fine particles, for example, as long as it saw only with the X diffraction pattern by using a particle 0.3 micrometers or less.

[0015] Furthermore, according to the following coprecipitation methods, such a dry-blending calcinating method showed that a more ideal oxide was obtained. If a wet coprecipitation method is used in order to create the multiple oxide of nickel, it will become clear by the latest research that a good result is obtained. For example, nickel and a manganese coprecipitation method are indicated by JP,8-171910,A. A coprecipitation method is the technique of settling two elements simultaneously in a water solution using a neutralization reaction, and obtaining a compound hydroxide. Since current was little and also only replaced some nickel by the element, the usual coprecipitation method was enough as it. However, in order to make the same quantity of a nickel element and a manganese element dissolve on atomic level substantially like this invention, the advanced technique was required, and by the conventional approach, it was impossible. the case where make the hydroxide and lithium which were obtained with the coprecipitation method react, and the target lithium content multiple oxide is obtained -- the particle shape -- a big difference arises in the electrochemical property at the time of using it for a cell, and control of the difference is difficult for it by the conventional approach. Moreover, burning temperature should also choose a suitable burning temperature as the electrochemistry property out of doing big effect. An example describes the conditions on such composition in a detail more.

[0016] elements various in order for choosing the combination of nickel and manganese

to have a big meaning in this invention and to improve LiNiO_2 like before -- minute amount ***** -- it differs from things. As for the ratio of nickel and manganese, 1:1 is ideal. It is not put in practical use conventionally [of such a ratio / compound]. Furthermore, the synthesis method in this invention improves a coprecipitation method. What is necessary is just to choose the conditions according to the object, in order to change to an electrochemistry property, while the particle shape of the active material obtained changes with the conditions of a coprecipitation method, or conditions of subsequent baking.

[0017] (1) Explain the case where positive active material is manufactured with a positive-active-material coprecipitation method. The schematic diagram of the experiment facility used here is shown in drawing 1. The nickel sulfate and the manganese sulfate were used as a raw material. 1.2 mols [/l.] NiSO_4 water solution, the mixed solution of MnSO_4 water solution, a 4.8 mols [/l.] NaOH water solution, and 4.8 mols [/l.] NH_3 solution are respectively thrown into a reaction vessel 1 simultaneously at the rate of 0.5ml / min. The cylinder-like tube 2 is installed into the reaction vessel 1, and it has the rabble 3 in the tube. Although the hydroxide of coprecipitation is obtained in this tube, the force of (the bottom sense of a reaction vessel) is applied downward with the stirring rod currently simultaneously installed in the tube. The microcrystal of the hydroxide obtained by this force collides mutually, carries out crystal growth, and forms a crystal grain child. These particles pass through the outside of a tube, as the arrow head in drawing 1 shows, and they are taken out by overflow out of a system. The particle obtained at this time is substantially spherical by the force of a collision etc.

[0018] At this time, the temperature of a reaction vessel is kept at 30-50 degrees C. Moreover, if oxygen is dissolved in a water solution, manganese will become trivalence from bivalence that it is very easy to oxidize. Therefore, if it is going to obtain nickel- $\text{xMnx}(\text{OH})_2$ of beta mold, in order to drive out dissolved oxygen of this reaction vessel, it is necessary to carry out bubbling of the inert gas, such as nitrogen or an argon, or, and it is necessary to add a certain reducing agent and to control oxidation of manganese. What is necessary is the case where it is satisfactory even if nickel- $\text{xMnx}(\text{OH})_2$, xSO_4 , and yH_2O of alpha mold are obtained, and on the other hand, just to use the dissolved oxygen in liquid well to manufacture this conversely.

[0019] According to the experiment of this invention persons, the result of an X diffraction image showed that the higher hydroxide of crystallinity [direction / of about 30-degree C low-temperature field] was obtained. Since such a reaction vessel can moreover manufacture a compound hydroxide continuously at high speed, it is dramatically useful industrially. however, the particle size distribution of the particle obtained -- large -- becoming -- size -- the particle of various particle size will be mixed. Moreover, a spherical big particle which exceeds 10 micrometers also has the fault that the bottom of a reaction vessel is covered, it ejection-comes to be hard and particle size can seldom be enlarged. Here, the SEM (scan type electron microscope) photograph of the front face of the typical particle obtained by drawing 2 by such reaction vessel was shown. Moreover, the SEM (scan type electron microscope) photograph of the cross section of the typical particle obtained by drawing 3 by such reaction vessel was shown. It is 1000, 3000, 10000, and 30000 times the scale factor of these photographs of this. (a) of (a), (b), and drawing 3 of drawing 2 and (b) show that a particle is substantially spherical. Moreover, the irregularity of a configuration like a rib is in homogeneity in a

front face, and (c) of drawing 2 and (d) show that a particle is a porous body further. Moreover, a uniform rib is observed like a front face until it reaches [from the SEM photograph of the cross section of the particle shown in drawing 3] the interior, and it turns out that it is the porous body in which a particle has the hole of homogeneity size mostly. An example of a chemical-analysis (elemental analysis) result of the obtained multiple oxide is shown in a table 1 for reference.

[0020]

[A table 1]

| 組 | 成 |
|---------------------|-----------|
| Ni (%) | 31.7 |
| Ni (mol/g) | 0.00540 |
| Co (%) | 0.054 |
| Fe (%) | 0.053 |
| Cu (%) | ≤ 0.001 |
| Mn (%) | 28.5 |
| Mn (mol/g) | 0.00519 |
| Na (%) | 0.17 |
| Cl (%) | ≤ 0.05 |
| SO ₄ (%) | 0.073 |
| タ ッ プ 密 度 (g/cc) | 0.65 |
| バ ル ク 密 度 (g/cc) | 0.44 |
| 粒 径 (μ m) | 12.0 |
| Mn : Ni 比 | 0.98:1.02 |

[0021] What is necessary is just to change the manufacture approach as follows, in order to obtain a spherical compound hydroxide with a higher-density and big particle size. The schematic diagram showing the configuration of the changed experiment facility is shown in drawing 4 . A mixed solution is introduced into a reaction vessel 6 from a feed hopper 5 using a pump 4, and it is made to collide with the microcrystal which is made to turn a flow up, and coprecipitated and sediments up from under the reaction layer 6 in the facility shown in drawing 4 . The uptake section 7 of an ingredient is formed in the lower part of a facility. Therefore, although the crystal grain child whom the crystal progressed to some extent and specific gravity increased sediments and the lower uptake section 7 is reached, an underdeveloped crystal grain child is put back to the force of the solution by which a flow is carried out from the lower part, and has become the system which does not fall to the lower part.

[0022] Moreover by such approach, tap density can obtain 2.2g /of compound hydroxides of the high density of 3 cm with a big particle size of 10-20 micrometers. Here, the typical SEM photograph of the particle obtained by this approach is shown in drawing 5 . 1000, 2000, and a 20000 times as many SEM photograph as this were shown in (a), (b), and (c) at drawing 5 , respectively. In the particle, unlike the thing of the porosity mentioned above for a while, high density is filled up with microcrystal and the spherical big particle is formed. In addition, although a hydroxide is still satisfactory for a crystal grain child, when aging under preservation poses a problem, it can also be made an oxide by drying and calcinating at low temperature. As mentioned above, according to this invention, the spherical particle of high density can also manufacture a porosity spherical

particle by uniting and changing the conditions of the coprecipitation approach into the object. Furthermore, particle size is also controllable free from a small particle size to near 20 micrometer. The crystallinity which can be observed through an X-ray is also controllable by changing the temperature of a reaction vessel suitably.

[0023] $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ which is the positive active material for lithium secondary batteries made into the object is obtained by mixing with sources of a lithium, such as a lithium hydroxide, and next, calcinating the obtained hydroxide or oxide. What is necessary is just to use a lithium hydroxide as a source of a lithium at this time. Although it was possible to have obtained the target single phase when the lithium carbonate was examined, the lithium hydroxide was more advantageous in respect of control of particle shape, crystallinity, etc. It is desirable to supply a lithium even to the interior of a spherical nickel manganese hydroxide at homogeneity. It is ideal, in order that a lithium hydroxide may fuse at low temperature comparatively first, a lithium may be supplied to the interior of a nickel manganese hydroxide particle, temperature may follow subsequently to going up and oxidation reaction may start gradually from the outside of a particle, when a lithium hydroxide is used. On the other hand, when a lithium carbonate is used, decarboxylation must occur once and this reaction is started at an elevated temperature as compared with the case of a lithium hydroxide. Therefore, decarboxylation and oxidation reaction will occur almost simultaneous. This is considered to be the reason the lithium hydroxide is more advantageous in respect of control of particle shape, crystallinity, etc.

[0024] Below, desirable baking conditions are explained. A lithium hydroxide is fully mixed with a nickel manganese compound hydroxide by dry type. As for a lithium hydroxide and a nickel manganese hydroxide, at this time, it is ideal to mix so that the atomic ratio of Li, nickel, and Mn may fill $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Mn})=1$. However, it can increase a little for control of the temperature of baking, or particle shape, or can also reduce. For example, more some lithiums are mixed [the time of burning temperature being an elevated temperature, and] to enlarge the primary particle after baking. In this case, about 3% of increase and decrease are desirable. The ambient atmosphere of baking should just be an oxidizing atmosphere. Here, the usual atmospheric-air ambient atmosphere examined.

[0025] The temperature of baking is important. The X diffraction image of the lithium content nickel manganic acid ghost obtained when it calcinated at each temperature to drawing 6 is shown. Firing time was fixed with 15 hours. (a) of drawing 6, (b), (c), (d), (e), and (f) inquired with the burning temperature exceeding ***** 550, 650, 750, 850, and 1000 and 1050 degrees C. It turns out that the ingredient which had the almost same structure in this range can be manufactured. About crystallinity, although calcinated more at the elevated temperature, the peak of an X diffraction is Sharp, and it turns out that crystallinity is high. The pyrolysis of an ingredient etc. is not produced at the elevated temperature exceeding 1000 degrees C, either. Moreover, when the crystal structure is analyzed from this X diffraction pattern, it turns out that it belongs to a rhombohedral system.

[0026] Moreover, this was changed into hexagonal system and Miller-indices attachment was performed. It turns out that all peaks can belong Miller indices and the single phase is formed. However, it is more desirable to drop temperature on about 750 degrees C again, and to apply re-baking, after calcinating at 1000 degrees C, in order to return this

oxygen element to an ingredient, since it is considered that the oxygen of a material-list side is also missing a little when calcinating at the temperature exceeding 1000 degrees C. Therefore, that what is necessary is just 550 degrees C or more, burning temperature is 950 degrees C or more still more preferably, and is 1000 degrees C or more still more preferably 850 degrees C or more preferably. Furthermore, in the case of 950 degrees C or more, it is desirable to once drop temperature near 750 degree C, and to carry out 2nd baking.

[0027] The particle shape of the lithium content nickel manganic acid ghost calcinated and obtained was observed by SEM. The SEM photograph of a typical particle is shown in (a) of drawing 7. From drawing, the particle has stopped the shape of a ball. It turns out that this particle is what primary particles 1 micrometer or less gather, and constitutes the about 10-micrometer spherical aggregated particle. Moreover, as the front face of a primary particle is shown in (b) of drawing 7, it turns out that it comes out smoothly and fills up densely. Moreover, by controlling the conditions of burning temperature or others, as shown in (d) of (c) and drawing 8 of drawing 7, and (e), partial breaking of an aggregated particle, change in the particle diameter of a primary particle, and configuration change are enabled. Still as shown in (e) of drawing 8, the ingredient which consists only of the first [about] particle can also be obtained. Here, the data of the ingredient manufactured not by coprecipitation but by the usual dry-blending calcinating method for the comparison are shown. Here, nickel (OH)₂ and MnOOH which have the particle size of several micrometers, and a LiOH-H₂O particle were mixed so that it might become a predetermined presentation, and it calcinated in the atmospheric-air ambient atmosphere similarly for 15 hours. Burning temperature was made into 850 or 1000 degrees C. The X diffraction peak of the obtained ingredient is shown in (a) and drawing 10 (a) of drawing 9. The peak of the ingredient obtained with 850 or a 1000-degree C coprecipitation method by (b) of drawing 9 and (b) of drawing 10 is shown in the bottom. It turns out that the peak is carrying out the split and the single phase is not formed from these drawings about what was obtained by the dry-blending method. And lowering of electrochemistry properties, such as charge-and-discharge capacity and a cycle life, is expected because it is not a single phase. When this originated in manganese fully not being mixed with nickel on atomic level, for the ***** reason, it made fine particle size of nickel (OH)₂ and MnOOH to be used, and LiOH-H₂O, and added examination. Consequently, when particle about 0.3 micrometers or less was used, it was able to check that a single phase was formed mostly with the X-ray.

[0028] Below, the electrochemistry property of the obtained ingredient is explained. As shown in drawing 6, the electrochemistry property of the ingredient obtained with the burning temperature of 550-1050 degrees C was evaluated by producing a coin mold cell. The coin mold cell was produced in the following procedures. The positive active material obtained with each burning temperature, the acetylene black which is electric conduction material, and the polyvinylidene fluoride resin (henceforth "PVDF") which is a binder are mixed by the weight ratio of 80:10:10, and a sheet-like moldings is obtained. And pierced this moldings disc-like, it was made to dry at the temperature of 80 degrees C in a vacuum for about 15 hours, and the positive electrode was obtained. Moreover, the lithium metal fabricated in the shape of a sheet was pierced disc-like, and it considered as the negative electrode. The electrolytic solution dissolved and prepared one-mol LiPF₆ to

the mixed solvent of EC (ethylene carbonate) and EMC (ethyl methyl carbonate)1:3 (volume ratio), using the fine porous membrane of polyethylene as a separator. And the coin mold cell of 2016 sizes (a path is 20mm and the thickness of 1.6mm) was produced with the conventional method using these.

[0029] Charge and discharge were repeated between 3.0-4.5V with the constant current value of the rate of 10 time amount using the produced coin mold cell. In any case, the charge-and-discharge capacity of 150 or more mAh/g could be obtained the first stage, and it was found by that discharge voltage is 4V class. However, it became clear with burning temperature that there is a difference in the configuration and cycle life of some charge-and-discharge curves. Two patterns of the typical thing were shown in drawing 11. By the case where it calcinates at 750 degrees C, (a) of drawing 11 shows the charge-and-discharge property at the time of calcinating (b) at 1000 degrees C. The coin mold cell using the ingredient which, on the other hand, calcinated the coin mold cell using the ingredient calcinated at each temperature of 550-750 degrees C above 850 degrees C by the almost same behavior as (a) was the almost same behavior as (b). Although charge-and-discharge capacity is fully obtained as shown in drawing in (a), the configuration of a discharge curve is gently-sloping, it is lacking in surface smoothness, and the capacity reduction accompanying a cycle is large. That is, it turns out that a cycle life falls. On the other hand, in (b), sufficient charge-and-discharge capacity is obtained, and a cycle life with it is acquired. [there is little degradation accompanying a cycle and still better / the configuration of a discharge curve is flat, and] It is thought that such a difference has the close relation to development of crystallization.

[0030] Although the X diffraction pattern corresponding to each burning temperature was shown in drawing 6, it turns out that what was calcinated and obtained above 850 degrees C shows a sharp peak, and crystallization is progressing. Therefore, when it has the configuration of a flat discharge curve and a cell with a good cycle life is desired, burning temperature should be made 850 degrees C or more. Generally, although 600-900 degrees C was made desirable, as were shown in United States patent 5370948th and No. 5629110 till the former, and burning temperature was shown in drawing 11, also on 1000-degree C baking conditions, in any way, it was satisfactory and a result with the more desirable baking at an elevated temperature was brought rather. However, it is more desirable to drop about 750 degrees C of temperature again, and to apply re-baking after 1000-degree-C baking, in order to return this oxygen element to an ingredient, since it is considered that the oxygen of a material-list side is also missing a little when calcinating at the temperature exceeding 1000 degrees C, as mentioned above.

[0031] Next, crystal structure change was measured for the purpose of the analysis of the reaction mechanism accompanying the charge-and-discharge reaction of this ingredient. The experiment was conducted by producing the above-mentioned coin mold cell. What produced with the coprecipitation method and was calcinated at 1000 degrees C as a positive-active-material ingredient was used. Charge and discharge were interrupted at each way middle point of charge and discharge, the coin mold cell was disassembled, and crystal structure change of an ingredient was analyzed using X-ray diffractometer. The positive electrode which disassembled and took out the coin mold cell also contains PVDF which is acetylene black and the binder which are an electric conduction agent. In addition, in order to make decomposition under measurement, and effect of moisture into the minimum, analysis was put into the bag made from polyethylene, and was performed.

The result of an X diffraction is shown in drawing 12 . The value of "mAh/g" shown all over drawing shows each oxidation degree. Therefore, it means that the electrochemical oxidation of an ingredient is advancing as it goes to the lower part (from (a) to (g)) of drawing 12 . If oxidation shows that Li ion falls out from an ingredient and transposes it to a cell, it means that charge is advancing. Moreover, the crystal structure belongs to a rhombohedral system. It asked for the lattice constant (a, c) in hexagonal system, after changing this into hexagonal system and performing Miller-indices attachment. a and c are a axial length and c axial length of a unit lattice. It turns out that the oxidation process is advancing maintaining the single phase of hexagonal system without crystal system changing a lot so that more clearly than drawing 12 .

[0032] An a-axis and c axis change with oxidation. The situation of this change is shown in drawing 13 . In drawing 13 , O is c axis and ** is an a-axis. Moreover, the volume change of the unit lattice calculated from a axial length and c axial length is shown in drawing 14 . C axis decreases through the maximal value, after increasing gradually with oxidation (O in drawing 13). The value of this c axis is also large as compared with a value as shown in U.S. Pat. No. 5393622. Manganese is mixed with nickel by about 1:1 atomic ratio, and this also forms the solid solution, and is considered to originate in having discovered a new function. An a-axis falls gradually with oxidation and change stops at constant value after that (** in drawing 13). On the other hand, the grid volume decreases linearly with oxidation (drawing 14). This has big value. In the fuel cell subsystem which is mainly concerned with current and a lithium secondary battery, LiCoO₂ is used for a positive electrode and graphite is used for the negative electrode. The grid volume increases LiCoO₂ of a positive electrode with oxidation. It expands because graphite also inserts Li ion between layers. Therefore, in this fuel cell subsystem, a positive electrode and a negative electrode expand with charge. This expansion is inconvenient in a cell, and by expansion, a separator is crushed or it specifically causes an internal short circuit by the case. Moreover, the cure of reducing restoration capacity beforehand in consideration of such expansion may be required. Furthermore, in the case where it applies to a thin cell, the cell itself will expand and a thin merit may be erased. However, if the active material to which the grid volume decreases by oxidation can be used, it becomes possible to absorb expansion of a negative electrode to some extent, and the inconvenience by the expansion as the whole cell can be solved. Therefore, completely as opposed to the ingredient which expands by charge like LiCoO₂, the ingredient of this invention to which the volume decreases by charge is worthy, especially when using the ingredient which expands by charge of graphite etc. as a negative electrode.

[0033] Below, the discharge potential of this ingredient or the configuration of a discharge curve is explained. LiCoO₂ (a) and the discharge curve of LiNiO₂ (b) are shown in drawing 15 , and LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (c), and the discharge curve of LiMnO₂ (d) are shown in drawing 16 . The discharge curve of LiNi_{1-x}Mn_xO₂ of this invention is flatter than the discharge curve of LiNiO₂. Moreover, as compared with LiMnO₂, charge and discharge voltage differs clearly. It turns out that a different new function from both of the descriptions is discovered by making nickel and manganese dissolve by the almost equivalent ratio so that clearly also from this. Therefore, in order to improve this taking advantage of the description of LiNiO₂ like before, the object also differs also from a result greatly to the research which looked for various alloying elements. Here, drawing

on which the discharge curve to 30 cycle was drawn in piles is shown about the case where $\text{LiNi}_1 / 2\text{Mn}_1 / 2\text{O}_2$ is used for drawing 17. In this case, charge is set to 4.3V. It turns out that there is also almost no degradation of capacity, without the configuration of a discharge curve changing in connection with a cycle so that more clearly than drawing. if the ratio of nickel and manganese shifts from 1:1 -- the description of the element of the direction with many contents -- a color -- although it comes to come out deeply, if it is a gap of about 10%, the new description of this nickel manganese will be maintained. Therefore, on the occasion of manufacture of an ingredient, it should be compounded by this precision within the limits.

[0034] In addition, research on this invention has been advanced focusing on $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. And it became clear to discover a new function because nickel and manganese dissolve by this ratio substantially. It can predict easily that added value is acquired by adding a still newer alloying element into these ingredients. For example, the ingredient expressed with chemical formula: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AzO}_2$ is raised. For example, it is expected by A that the thermal stability of the ingredient obtained is improvable by carrying out optimum dose addition of aluminum, magnesium, calcium, or the strontium. Moreover, it is expected that an improvement of a cycle life and polarization can be aimed at by adding other transition metals to A. Furthermore, improving each effectiveness simultaneously by combining these elements is also expected.

[0035] Hereafter, when producing the lithium secondary battery using the positive electrode of this invention, other usable components are described. the positive electrode used in order to produce the positive electrode in this invention -- a mixture -- if an inner electric conduction agent is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, there will be especially no limit. For example, graphite, such as natural graphites (scale-like graphite etc.) and an artificial graphite Acetylene black, KETCHIEN black, channel black, furnace black, Conductive fiber, such as carbon black, such as lamp black and thermal black, a carbon fiber, and a metal fiber Metal powder, such as fluoride carbon, copper, nickel, aluminum, and silver These which can raise organic conductivity ingredients, such as conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as a zinc oxide and potassium titanate, and titanium oxide, and a polyphenylene derivative, etc. are independent, respectively. Or it can mix and use for arbitration in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. Also in these, an artificial graphite, acetylene black, and especially nickel powder are desirable. Although especially the addition of an electric conduction agent is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 1 - 30 % of the weight is desirable. In carbon or especially graphite, 2 - 15 % of the weight is desirable.

[0036] the positive electrode in this invention -- a mixture -- the decomposition temperature of an inner desirable binder is a polymer 300 degrees C or more. For example, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), Polyvinylidene fluoride (PVDF), a tetrafluoroethylene-hexafluoro ethylene copolymer, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), A vinylidene

fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, a vinylidene fluoride-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylene copolymer, etc. can be raised. These can be mixed and used for arbitration in the range which is independent, respectively or does not spoil the effectiveness of this invention. Especially, this most desirable is polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE).

[0037] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a positive electrode, there will be especially no limit. As an ingredient which constitutes a charge collector, the complex made to process carbon, nickel, titanium, or silver can be used for the front face of the others and aluminum which are stainless steel, nickel, aluminum, titanium, various alloys, carbon, etc., for example, or stainless steel. Especially, aluminum or an aluminum alloy is desirable. The front face of these ingredients can also be oxidized. Moreover, irregularity may be attached to a current collection body surface by surface treatment. As a configuration, it may be adopted in the field of a cell, and a foil, a film, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, a fiber group, a nonwoven fabric, etc. are raised. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used preferably.

[0038] (2) As a negative-electrode ingredient used by negative-electrode active material this invention, a lithium, a lithium alloy, an alloy, an intermetallic compound, carbon, an organic compound, an inorganic compound, a metal complex, an organic high molecular compound, etc. should just be occlusion and a compound which can be emitted about a lithium ion. These can be combined and used for arbitration in the range which is independent or does not spoil the effectiveness of this invention, respectively. As a lithium alloy, Li-aluminum system alloys (U.S. Pat. No. 4,002,492 number etc.), a Li-aluminum-Mn system alloy, a Li-aluminum-Mg system alloy, a Li-aluminum-Sn system alloy, a Li-aluminum-In system alloy, a Li-aluminum-Cd system alloy, a Li-aluminum-Te system alloy, a Li-Ga system alloy (JP,60-257072,A), a Li-Cd system alloy, a Li-In system alloy, a Li-Pb system alloy, a Li-Bi system alloy, a Li-Mg system alloy, etc. are raised. In this case, as for the content of a lithium, it is desirable that it is 10 % of the weight or more.

[0039] As an alloy and an intermetallic compound, the compound of transition metals and silicon, the compound of transition metals and tin, etc. are raised, and especially the compound of nickel and silicon is desirable. As a carbonaceous ingredient, the carbon with which corks, pyrolytic carbon, a natural graphite, an artificial graphite, a meso carbon micro bead, a graphitization mesophase microsphere, vapor growth carbon, glassy carbon, a carbon fiber (a polyacrylonitrile system, a pitch system, a cellulose type, vapor growth carbon system), infinite form carbon, and the organic substance were calcinated is raised. These may be combined and used for arbitration in the range which is independent or does not spoil the effectiveness of this invention, respectively. Especially, graphite ingredients, such as what graphitized the mesophase microsphere, a natural graphite, and an artificial graphite, are desirable. In addition, different-species compounds, such as O, B, P, N, S, SiC, and B₄C, may also be included in a carbonaceous ingredient besides carbon. As a content, 0 - 10 % of the weight is desirable.

[0040] As an inorganic compound, a tin compound, a silicon compound, etc. are raised, for example, and a titanate-acid ghost, a tungstic-acid ghost, a molybdic-acid ghost, a niobic acid ghost, a banazin san ghost, a ferric acid ghost, etc. are raised as an inorganic

oxide, for example. Moreover, as inorganic chalcogenide, an iron sulfide, a molybdenum sulfide, a titanium sulfide, etc. are raised, for example. As an organic high molecular compound, high molecular compounds, such as the poly thiophene and polyacetylene, are raised, for example, and a cobalt nitride, a copper nitride, a nickel nitride, an iron nitride, a manganese nitride, etc. are raised as a nitride, for example. These negative-electrode ingredients may be combined and used, for example, can consider the combination of carbon and an alloy, or the combination of carbon and an inorganic compound. The mean particle diameter of the carbon material used by this invention has desirable 0.1-60 micrometers. It is 0.5-30 micrometers more preferably. As for specific surface area, it is desirable that it is 1-10m²/g. The magnitude (LC) of the microcrystal of c shaft orientations has [a crystal structure top / spacing (d002) of a carbon hexagonal flat surface] a graphite 100A or more desirable [moreover,] at 3.35-3.40A. [0041] In this invention, since Li contains in positive active material, the negative-electrode ingredients (carbon etc.) which do not contain Li can be used. Moreover, when the negative-electrode material which does not contain such Li is made to contain a little (for it to be 0.01 - 10 weight section extent to the negative-electrode ingredient 100 weight section) Li, even if a part of Li(s) react with an electrolyte etc. and serve as inactive, since it can supply with Li which the above-mentioned negative-electrode ingredient was made to contain, it is desirable. As mentioned above, it is good, in order to make a negative-electrode ingredient contain Li, for example, if the lithium metal heated and fused is applied on the charge collector which stuck the negative-electrode ingredient by pressure, impregnation of the Li is carried out to negative-electrode material, or a lithium metal is beforehand stuck by sticking by pressure etc. into an electrode group and Li is made to dope in a negative-electrode ingredient electrochemically in the electrolytic solution. a negative electrode -- a mixture -- an inner electric conduction agent -- a positive electrode -- a mixture -- like an inner electric conduction agent, if it is the electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, there will be especially no limit. Moreover, since the carbonaceous ingredient itself has electronic conduction nature when using a carbonaceous ingredient for a negative-electrode ingredient, even if it contains an electric conduction agent, it is not necessary to carry out.

[0042] a negative electrode -- a mixture -- as an inner binder, although you may be any of thermoplastics and thermosetting resin, the decomposition temperature of a desirable binder is a polymer 300 degrees C or more. For example, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), Polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, a vinylidene fluoride-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylene copolymer, etc. can raise. They are styrene butadiene rubber and polyvinylidene fluoride more preferably. Styrene butadiene rubber is the most desirable especially.

[0043] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a negative electrode, there will be especially no limit. As an ingredient which constitutes a charge collector, a thing, an aluminum-Cd alloy, etc. which were processed with carbon, nickel, titanium, or silver are used for the front face of the others and copper which are stainless steel, nickel, copper, titanium, carbon, etc., for example, or stainless steel. Especially, copper or a copper alloy is desirable. You may oxidize the front face of these ingredients. Moreover, irregularity may be attached to a current collection body surface by surface treatment. A foil, a film, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. are used like the case of the above-mentioned positive electrode by the configuration. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used preferably. an electrode -- a filler besides an electric conduction agent or a binder, a dispersant, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and other various additives can be used for a mixture. In the constituted cell, a filler can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable.

[0044] The positive electrode and negative electrode in this invention may have the protective layer introduced for the object of the mechanical protection of the under coat introduced for the object other than the binder layer containing positive active material or a negative-electrode ingredient, such as amelioration of the adhesion of a charge collector and a binder layer, conductivity, a cycle property, and charge-and-discharge effectiveness, or a binder layer, or chemical protection. This under coat and protective layer can contain a binder, an electric conduction agent particle, a particle without conductivity, etc.

[0045] (3) As a separator separator, it has big ion transmittance, and has a predetermined mechanical strength, and an insulating fine porosity thin film is used. Moreover, it is desirable to have the function to blockade a hole above 80 degrees C and to raise resistance. Independent, or the sheets and nonwoven fabrics which were built with a combined olefin system polymer or a glass fiber, such as polypropylene and polyethylene, are used from organic solvent-proof nature and hydrophobicity. As for the aperture of a separator, it is desirable that it is the range which an active material, a binder, an electric conduction agent, etc. from which it was desorbed from the electrode sheet do not penetrate, for example, it is desirable that it is 0.1-1 micrometer. Generally the thickness of a separator is used preferably 10-300 micrometers. Moreover, although a void content is determined according to the permeability, the raw material, and film pressure of an electron or ion, it is desirable that it is generally 30 - 80%. Moreover, if fire retarding materials, such as a glass metallurgy group oxide film, and an incombustible material are used, the safety of a cell will improve more.

[0046] (4) The nonaqueous electrolyte in nonaqueous electrolyte this invention consists of a solvent and lithium salt which dissolves in the solvent. the non-cyclic ester from which, as for a solvent presentation, at least two or more sorts of residue differs, including the un-annular carbonate (for example, ethyl methyl carbonate) of an unsymmetrical form -- as a solvent -- including (for example, dimethyl carbonate and diethyl carbonate being included or dimethyl carbonate and ethyl propionate being

included) -- those examples and solvents which are alike other than this and are used are illustrated below. To the ester used for a non-aqueous solvent, for example, ethylene carbonate (EC), Annular carbonate, such as propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), and vinylene carbonate (VC), Dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), Un-annular carbonate, such as ethyl methyl carbonate (EMC) and dipropyl carbonate (DPC), gamma-lactone, such as aliphatic series carboxylate, such as methyl formate (MF), methyl acetate (MA), methyl propionate (MP), and ethyl propionate (MA), and gamma-butyrolactone (GBL), etc. is raised. Especially as cyclic ester, EC, PC, GBL, etc. are desirable and it is desirable that un-annular carbonate, such as DMC, DEC, and EMC, is included as non-cyclic ester. Moreover, what contains aliphatic series carboxylate if needed is desirable. The thing of the whole solvent weight more preferably included for aliphatic series carboxylate in 20% or less of range 30% or less is desirable.

[0047] The solvent of the electrolytic solution of this invention moreover, besides the above-mentioned ester being included 80% or more Non-cyclic ether, such as 1, 2-dimethoxyethane (DME), 1, and 2-diethoxy ethane (DEE) and ethoxy methoxyethane (EME), Cyclic ether, such as a tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran, Dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, an acetamide, Dimethylformamide, dioxolane, an acetonitrile, propyl nitril, Nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, A dioxolane derivative, a sulfolane, a methyl sulfolane, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Aprotic organic solvents, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, a propylene carbonate derivative, a tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, 3-propane ape ton, an anisole, dimethyl sulfoxide, and N-methyl pyrrolidone, may also be included.

[0048] As lithium salt which dissolves in these solvents For example, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LLiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{Cs O}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (JP,57-74974,A), A low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium (JP,60-41773,A), LiCl , LiBr , LiI (JP,60-247265,A), A chloro borane lithium (JP,61-165957,A), 4 phenyl lithium borate (JP,61-214376,A), Imide, such as $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, can be raised. These can be used for the electrolytic solution to be used in the range which is independent, respectively or does not spoil the effectiveness of this invention, combining them with arbitration. Especially, it is more desirable to include especially LiPF_6 .

[0049] In this invention, especially desirable nonaqueous electrolyte is the electrolytic solution which contains LiPF_6 as lithium salt, including ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at least. Moreover, when using GBL as a main solvent, it is desirable to add additives, such as VC, several% and to use the mixed salt of LiBF_4 and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ other than LiPF_6 as lithium salt. Although especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited, its ***** for initial complements is good by positive active material, the amount of a negative-electrode ingredient, or the size of a cell. Although especially the amount of dissolutions to the non-aqueous solvent of lithium salt is not limited, its l. is desirable in 0.2-2 mols /. Especially, it is more desirable that it is 0.5-1.5 mols/l. Moreover, organic additives, such as 2-methyl furan, a thiophene (JP,61-161673,A), a pyrrole (JP,3-59963,A), an aniline (JP,60-79677,A), crown ether, a pyridine, a triethyl FOSU fight, triethanolamine, cyclic ether, ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, a nitrobenzene derivative, and a

nitrogen-containing aromatic series heterocyclic compound (JP,9-204932,A), may be dissolved in the above-mentioned electrolytic solution in order to acquire a good charge-and-discharge property. It is usually used for them, making separators, such as a porous polymer, a glass filter, and a nonwoven fabric, sink in or fill up with this electrolytic solution.

[0050] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluorination ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution. Moreover, the following solid electrolytes can also be used besides liquid. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, a phosphorus sulfide compound, etc. are effective. In an organic solid electrolyte, polymer ingredients, such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyphosphazene, the poly aziridine, a polyethylene sulfide, polyvinyl alcohol, polyvinylidene fluoride, poly hexafluoropropylene, etc. these derivatives, mixture, and complex, are effective, for example. Moreover, the gel electrolyte which made the organic solid electrolyte contain the above-mentioned nonaqueous electrolyte can also be used. As the above-mentioned organic solid electrolyte, macromolecule matrix materials, such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyphosphazene, the poly aziridine, a polyethylene sulfide, polyvinyl alcohol, polyvinylidene fluoride, poly hexafluoropropylene, etc. these derivatives, mixture, and complex, are effective, for example. Especially, the mixture of vinylidene fluoride, the copolymer of hexafluoropropylene and polyvinylidene fluoride, and polyethylene oxide is desirable.

[0051] As a configuration of a cell, a coin mold, a carbon button mold, a sheet mold, cylindrical, flat, a square shape, etc. are applicable to all. The configuration of a cell is compressed into the configuration of a pellet at the time of a coin mold or a carbon button mold, and the mixture of positive active material or a negative-electrode ingredient is mainly used. What is necessary is for the magnitude of a cell just to determine the thickness and the diameter of the pellet. Moreover, when the configurations of a cell are a sheet mold, cylindrical, and a square shape, on a charge collector, the mixture of positive active material or a negative-electrode ingredient is applied, (coat) dried and compressed, and is mainly used. A general approach can be used for the method of application. For example, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, the casting method, a dip method, the squeeze method, etc. can be raised. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable also in it. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. Under the present circumstances, according to the solution physical properties of a mixture, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. The time of one side [every] ** or double-sided coincidence is sufficient as spreading. Moreover, it is desirable to prepare a spreading layer in the both sides of a charge collector, and you may consist of two or more layers in which the spreading layer of one field contains a binder layer. A binder layer contains a binder, an

electrical conducting material, etc. like positive active material or a negative-electrode ingredient other than the matter in connection with insertion and bleedoff of a lithium ion. You may have the protective layer which does not contain the active material other than a binder layer, the under coat prepared on a charge collector, the interlayer prepared between binder layers. As for the layer which does not have these active materials, it is desirable that a conductive particle, an insulating particle, and a binder are included. Moreover, continuation, an intermission, or a stripe is sufficient as the method of application. Although the thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell, the thickness of the spreading layer of one side is in the condition of having been compressed after dry, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0052] The approach generally adopted can be used as a pellet, or desiccation of a sheet or the dehydration approach. Especially, it is desirable independent or to combine and to use hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [of the range which is 100-250 degrees C] moisture content -- the cell whole - - 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of cycle nature. Although the approach generally adopted can be used for the method of pressing a sheet, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Although especially press ** is not limited, its 0.2 - 3 t/cm² is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C. As for the ratio of the width of face of the positive-electrode sheet to a negative-electrode sheet, 0.9-1.1 are desirable. Especially, 0.95-1.0 are desirable. the content ratio of positive active material and a negative-electrode ingredient -- a compound class and a mixture -- although it cannot limit since it changes with formulas, it can be set as the optimal value in the viewpoint of capacity, cycle nature, and safety. In addition, the winding objects of the electrode in this invention may be the prismatic form configurations where it is not necessary to be necessarily a perfect circle cartridge, and the cross section is an ellipse, such as an ellipse cartridge and a rectangle.

[0053]

[Example] Although an example is represented in below and this invention is explained to it, this inventions are not these things limited to seeing.

The <<example 1 and example of comparison 1>> Outline drawing of longitudinal section of the cylindrical cell produced in this example to drawing 18 is shown. The group of electrode 14 around which the positive-electrode plate and the negative-electrode plate were wound in the shape of a multiple-times swirl through the separator is contained in the cell case 11. And from the positive-electrode plate, the positive-electrode lead 15 is pulled out and it connects with the obturation plate 12, and from the negative-electrode plate, the negative-electrode lead 16 is pulled out and it connects with the pars basilaris ossis occipitalis of the cell case 11. A metal and an alloy with the electronic conduction nature of organic-proof electrolytic-solution nature can be used for a cell case or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and aluminum, are used. Especially for a cell case, what processed the stainless steel plate and the aluminum-Mn alloy plate, and a positive-

electrode lead are aluminum, and a negative-electrode lead has the most desirable nickel. Moreover, it is also possible to use for a cell case what various engineering plasticses, and this and a metal used together in order to attain lightweight-ization.

[0054] The insulating ring 17 is formed in the vertical section of a group of electrode 14, respectively. And the electrolytic solution is poured in and a cell case is sealed using an obturation plate. At this time, a relief valve can be prepared in an obturation plate. It may be equipped with the various insurance components known from the former besides a relief valve. For example, a fuse, bimetal, a PTC component, etc. are used as an overcurrent-protection component. Moreover, the approach of making a cut in a cell case, the gasket crack approach, the obturation plate crack approach, or cutting process with a lead plate can be used for everything but a relief valve as a cure of internal pressure lifting of a cell case. Moreover, the protection network which built overcharge and the cure against overdischarge into the battery charger may be made to provide, or you may make it connect independently.

[0055] Moreover, the method which intercepts a current by lifting of cell internal pressure can be provided as a cure against overcharge. At this time, the compound which raises internal pressure can be included in a mixture or an electrolyte. as the compound which raises internal pressure -- Li_2 -- carbonates, such as CO_3 , LiHCO_3 , Na_2CO_3 , and NaHCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , etc. are raised. Well-known approaches (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, or ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a cell case, a sheet, and a lead plate. Moreover, the compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation. The positive-electrode plate was produced as follows. The carbon powder 10 weight section of an electric conduction agent and the polyvinylidene fluoride resin 5 weight section of a binder are mixed to the positive-active-material powder 85 weight section of this invention. After making dehydration N-methyl pyrrolidinone distribute these, obtaining a slurry, applying on the positive-electrode charge collector which consists of aluminium foil and drying and rolling out, it cuts in predetermined magnitude.

[0056] A negative-electrode plate makes a carbonaceous ingredient the charge of a principal member, and after plastering both sides of copper foil with what was mixed at a rate of 100:5 by the weight ratio, drying and rolling out this and a styrene-butadiene-rubber system binder, it cuts it in predetermined magnitude. A separator is a fine porosity film made from polyethylene. Moreover, what dissolved LiPF_6 [1.5 mols / /] in the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate l. was used for the organic electrolytic solution. The produced cylindrical cell is 650mm in the diameter of 18mm, and height. In addition, LiCO_2 was used as a positive pole active material for the comparison, and the cylinder cell was produced by the same approach. The result of having compared the electrical property of these cells was shown in a table 2.

[0057] After charging these cells by 100mA constant current until it was first set to 4.2V, the charge and discharge which discharge until it is set to 2.0V by 100mA constant current were performed. Capacity was checked for this charge and discharge in the number cycle repeat and the place where cell capacity became fixed mostly. The conditions of a check of capacity are as follows. Maximum current set charge to 1A by the constant-potential charge of 4.2V first. Termination of charge was considered as the

time of a current value amounting to 50mA. Discharge discharged to 2.5V by 300mA constant-current discharge. Discharge capacity obtained at this time was made into the discharge capacity of a cell. The ambient atmosphere of charge and discharge was performed at 25 degrees C. moreover, the time of a high rate discharge ratio setting cell capacity to 1C -- the current value (0.2C) of the rate discharge of 5 time amount, and the current value (2C) of the rate discharge of 0.5 time amount -- each discharge capacity -- measuring -- the rate of a capacity factor of 2C [0 and]/2C -- a table -- it is a thing the bottom. The rate of a discharge capacity factor at the time of discharging at the case where it discharges at 20 degrees C by 1C current, and -10 degrees C (-10 degrees C / 20 degrees C) showed the low-temperature discharge ratio. Moreover, the cycle life showed the rate of a capacity factor to the initial capacity in a 100 cycle event.

[0058]

[A table 2]

| | | 容量 (mAh) | ハイレート 放電比率(%) | 低温放電 比率(%) | サイクル 寿命 |
|------|--|-------------|------------------|---------------|------------|
| 実施例1 | $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ | 1580 | 95 | 70 | 90 |
| 比較例1 | LiCoO_2 | 1500 | 92 | 50 | 85 |

[0059] The cell of this invention excels the result of a table 2 in all the examined items. Therefore, the cell which excelled LiCoO₂ which is the mainstream conventionally in applying to a lithium secondary battery by using the ingredient of this invention as positive active material can be offered.

[0060] The <<example 2 and example of comparison 2>> As mentioned above, the positive-electrode ingredient of this invention does so the effectiveness of suppressing expansion of a cell. In order to check this, the thin cell was produced, and thickness change of the cell accompanying charge and discharge, the rate of increased thickness of the cell accompanying a cycle, etc. were measured. The positive-electrode plate and the negative-electrode plate were produced by the approach shown in the example 1, and the same approach. However, the copolymer of 6 vinylidene fluoride [which can gel the electrolytic solution] (PVDF), and propylene fluoride (HFP) was used for the used binder to the usual binder, having added it. What applied to the fine porous membrane of polyethylene PVDF-HFP which can gel this electrolytic solution also to a separator was used. Thus, the produced forward negative-electrode plate was wound through the separator, and it fabricated in the shape of flat on square shape cells, and considered as the group of electrode. Since a group of electrode and a separator join to the posterior pole plates warmed at this time through a PVDF-HFP polymer by applying a pressure, such a process may be added. This group of electrode is inserted in the lamination bag of aluminum. The film of resin makes aluminium foil have rivaled, and resin can fuse and weld this bag by putting heat and a pressure.

[0061] After pouring in the electrolytic solution and carrying out impregnation of the liquid under vacuum next, the cell was obturated by carrying out heat welding of the lamination bag with a vacuum. The same thing as an example 1 was used also about the electrolytic solution. After obturation, by warming, the electrolytic solution swells in a polymer and it gels. The conditions of gelation are 80 degrees C - 90 degrees C, and are 1 - 3 hours. Moreover, by the initial charge, when there is much generation of gas, the process which removes this gas besides a system is put in. Some lamination bags of

aluminum are enlarged, and resealing opening is carried out after extracting the gas which opens a bottom and occurs in an initial charge. Thus, the same approach as an example estimated the electrochemistry property of the produced cell. After capacity charged these cells until it is 50mA constant current and was first set to 4.2V, it performed the charge and discharge which discharge until it is set to 2.0V by 50mA constant current. Capacity was checked in the place where number cycle repeat **** cell capacity became fixed about this charge and discharge. The conditions of a check of capacity are as follows.

[0062] Maximum current set charge to 500mA by the constant-potential charge of 4.2V first. Termination of charge was considered as the time of a current value amounting to 20mA. Discharge discharged to 2.5V by 100mA constant-current discharge. Discharge capacity obtained at this time was made into the discharge capacity of a cell. The ambient atmosphere of charge and discharge was performed at 25 degrees C. Cell thickness measured the center section of the cell with slide calipers, and showed the difference of the thickness in a charge condition, and the thickness in a discharge condition. Moreover, the thickness change accompanying a cycle showed the difference of the thickness of the charge condition after 100 cycles, and the thickness of an initial charge condition similarly. Also in the thin cell which used LiCoO₂ as positive active material for the comparison, it was shown. The result of an experiment is shown in a table 3.

[0063]

[A table 3]

| | | 容量 (mAh) | 充放電に伴う 厚み変化 (mm) | サイクル後の 厚み変化 (mm) |
|-------|--|-------------|---------------------|---------------------|
| 実施例 2 | LiNi _{1-x} Mn _x O ₂ | 850 | 0.04 | 0.08 |
| 比較例 2 | LiCoO ₂ | 820 | 0.15 | 0.4 |

[0064] Change of cell thickness can be controlled by using the positive electrode of this example more clearly than a table 3.

[0065] <<example 3: -- reduction>> of polarization -- neither LiNiO₂ nor LiMnO₂ can say electronic conduction nature with it being so good. By this, especially at the time of a lifting and high rate discharge, capacity will decrease big polarization in the discharge last stage. A nickel element and a manganese element have the mutually different electronic structure. However, the electronic structure and the interaction of a different-species element which approached when these were dissolved on atomic level are caused. Especially in the combination of nickel and manganese, it acts so that this phenomenon may raise the electronic conduction nature of an ingredient, and the same conductivity as a metal can be given. This is considered that it can do clearly also by computational chemistry, such as a DV-x alpha process. As this also shows, it is important to form the solid solution in atomic level and that an adjoining atom is a heteroatom. When it puts in another way, the probability for the element with which dissolving by the ratio of 1:1 adjoins to be a different-species element will be the highest. This is the merit of mixing manganese with nickel by 1:1. As an example, in order to check this polarization phenomenon before x=0.3-0.7, it measured by the cell which shows the same trial as the high rate discharge rate measurement shown in a table 4 to drawing 18.

[0066]

[A table 4]

| x | ハイレート放電率% (2 C / 0.2 C, 20℃) |
|-----|---------------------------------|
| 0.3 | 71 |
| 0.4 | 92 |
| 0.5 | 95 |
| 0.6 | 91 |
| 0.7 | 65 |

[0067] A table 4 shows that a high rate discharge rate falls, when the value of x shifts from 0.5. Moreover, the rate is the limit where even about 10% can permit lowering, and if this is exceeded, it will fall rapidly. Furthermore, discharge potential also rises by about 100mV by mixing manganese with nickel. In LiNiO₂, in LiMnO₂, it is 3V in 4V. Usually, if it will predict from now on, it will be thought that in the case of nickel manganese you may be 3.5V since it is mixed by 1:1. However, when it is made to dissolve by 1:1, potential higher about 100 moremV than the discharge potential of LiNiO₂ is shown. This is also considered to be the evidence to which the atoms of nickel and manganese are carrying out the interaction densely. This potential also had the highest time of x= 0.5, and it turned out that it falls by from now on shifting.

[0068] <<example 4: -- stability>> of an ingredient -- if LiNiO₂ charges and Li falls out, it will become instability dramatically, it detaches oxygen at low temperature comparatively, and is returned to NiO. This is fatal when using it as positive active material of a cell, and it is expected that the oxygen to generate is led to the thermal run away of a cell, i.e., ignition and a burst, by the factor. This can also improve manganese by making it dissolve by the ratio of 1:1. The cell used in the example 3 was charged. then, a cell -- decomposing -- a positive electrode -- the mixture was taken out. This ingredient was covered over DSC (differential scanning calorimeter) measurement as it was. The exothermic peak observed at the lowest temperature acquired at this time is shown in a table 5.

[0069]

[A table 5]

| x | DSC測定 of 1st ピーク温度 (℃) |
|-----|---------------------------|
| 0.3 | 180 |
| 0.4 | 220 |
| 0.5 | 228 |
| 0.6 | 222 |
| 0.7 | 190 |

[0070] A table 5 shows that the time of x= 0.5 has the highest temperature. This shows that the time of x= 0.5 is thermally [as an ingredient] stable. Moreover, it turns out that the gap from x= 0.5 will become instability thermally rapidly if 10% is the limit of allowance and this is exceeded. In addition, although carbonaceous was used as an active material of a negative electrode in the example in order to evaluate the engine performance of a positive electrode, it is not limited to this and an alloy, a lithium metal, other oxides with comparatively low potential, a nitride, etc. can be adopted. Moreover, although what dissolved LiPF₆ [1.5 mols / /] in the mixed solvent of the volume ratio 1:1

of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate 1. in the example was used also about the electrolytic solution, it is not limited to this and an organic or inorganic solid electrolyte etc. can be adopted.

[0071]

[Effect of the Invention] According to this invention, a cheap nickel manganese multiple oxide can be effectively used as positive active material, and a nonaqueous electrolyte cell with good charge-and-discharge effectiveness can be offered by high capacity.

Drawing 1

